
4022

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

JUILLET 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JUILLET 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **PAUL LÉVY**, un volume intitulé : *Processus stochastiques et mouvement brownien*;

par M. **PAUL PASCAL**, le tome VIII du *Nouveau traité de Chimie minérale publié sous sa direction.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. *Index biographique*;

2° *Le message héréditaire*, par JEAN DE GROUCHY; *préface de* JÉRÔME LEJEUNE;

3° *Hommage aux savants français et étrangers qui fondèrent la Chimie des corps gras*, par ÉMILE ANDRÉ;

4° *Protéines animales et alimentation humaine*, sous le haut patronage du Syndicat national des Vétérinaires français;

5° *Un accélérateur à protons : le Synchrotron de* 28 GeV *du C.E.R.N.*, par ROBERT GOUIRAN;

6° *Grandes glaciations et recul des glaciers*, par L. LLIBOUTRY;

7° *Les processus électrochimiques de conversion d'énergie*, par JEAN BRENET;

8° *L'idée de médecine expérimentale selon Claude Bernard*, par GEORGES CANGUILHEM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce le décès, survenu le 25 juin 1965, de M. **BERTIL LINDBLAD**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, Directeur de l'Observatoire de Saltsjöbaden à Stockholm. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **ANDRÉ LALLEMAND.**

PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS, DÉSIGNATIONS.

M. **René Fabre** est désigné pour représenter l'Académie à la Séance solennelle des **XVIes Journées pharmaceutiques françaises**, qui aura lieu à Paris, le 27 septembre 1965.

L'Académie est informée :

de la prochaine célébration, à La Havane, du **Cinquantième anniversaire de la mort de Carlos J. Finlay** qui fut lauréat de l'Académie, pour ses importants travaux concernant la transmission de la fièvre jaune par les moustiques;

du **XXXVIe Congrès international de Chimie industrielle** qui se tiendra à Bruxelles, du 10 au 21 septembre 1966.

A 15 h 30 m, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1965.

Université de Paris. *Chaire et Institut de Pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris.* Paris, Masson, 1964; 1 fasc. 24 cm.

La lymphocytose infectieuse aiguë (*Une nouvelle lymphoréticulite aiguë bénigne*), par Georges Marinesco. Préface de Pierre Mollaret. Paris, Masson 1965; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. René Dujarric de La Rivière).

République du Tchad. *Cartes pédologiques de reconnaissance au* 1/200 000. *Feuilles d'Abéché, Biltine, Oum Hadjer* et *Notice explicative*, par J. Pias. Paris, Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer, et Centre de Fort-Lamy; 2 vol. 23,5 cm.

Traité du calcul des probabilités et de ses applications. Tome 3, fasc. III. *Applications de la statistique à la démographie et à la biologie*, par R. Risser et C. E. Traynard. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Les régulations métaboliques, par Henri Laborit. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 24 cm.

Les cadrans solaires, par René J. Rohr. Préface de Henri Michel. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

L'hydrodynamique au XVIIIe *siècle. Aspects scientifiques et sociologiques*, par Roger Hahn. Université de Paris, Palais de la Découverte, série D 100; 1 fasc. 18 cm.

A Ciba Foundation Symposium. *Caries-Resistant Teeth*, edited by G. E. W. Wolstenholme and Maeve O'Connor. *Complement*, edited by G. E. W. Wolstenholme and Julie Knight. London, J. and A. Churchill, 1965; 2 vol. 20 cm.

Podstawy prognoz zjawisk hydrologicznych, par Jozef Matusewicz. Warszawa 1961; 1 vol. 24 cm.

Collection de chimie-physique. *Les carbones*, par le Groupe français d'études des carbones : A.-M. Barrachin, J. Barriol, M. Bastick, L. Bonnetais, P. Chiche, J. Déduit, P. Delhaes, J.-B. Donnet, X. Duval, R. Gay, H. Gasparoux, H. Guérin, A. Hérold, A. Herpin, G. Hoynant, G. Jouquet, M. Letort, J. Maire, P. Marcé, A. Marchand, M. Mathieu, S. May, J. Mering, J. Millet, A. Pacault, N. Platzer, M.-T. Prat, J. Rappeneau, R. Setton, F. Tombrel, J. Uebersfeld, M. Yvars, J.-V. Zanchetta. Tomes 1 et 2. Préface de Paul Pascal. Paris, Masson, 1965; 2 vol. 24,5 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Les journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. XIII. *Récents progrès en vitaminologie*, Rennes, 11-14 mars 1964. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1964; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Maurice Fontaine).

Ministère de l'Éducation nationale. Comité des travaux historiques et scientifiques, *Comptes Rendus du* 89e *Congrès national des Sociétés savantes*, Lyon, 1964. Section des sciences : *Sciences mathématiques, Physique-Chimie. Histoire des Sciences. Sciences de la Terre, Biologie-Médecine.* Paris, Gauthier-Villars, 1965; 3 vol. 24,5 cm.

Le problème des oiseaux sur les aérodromes. Colloque tenu à Nice les 25, 26 et 27 novembre 1963. Paris, Institut national de la Recherche agronomique, 1965; 1 vol. 24 cm. par René-Guy Busnel et Jacques Giban.

Éléments de statistique quantique appliquée à la thermodynamique isotherme, par L. Godefroy. Paris, Dunod, 1965; 1 vol. 17 cm.

Physico-Chemical constants of pure organic compounds. Vol. 2 by JEAN TIMMERMANS. Amsterdam-London-New York, Elsevier publishing Company, 1965; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Marcel Delépine).

Ministerio de Educacion y Justicia. Direccion nacional de sanidad escolar. Instituto experimental del mogolico. *Mogolismo.* Buenos Aires, 1964; 1 vol. 25 cm.

Chemistry of Lac, by P. K. BOSE, Y. SANKARANARAYANAN and S. C. SEN GUPTA. Namkum-Ranchi-Bihar; Indian Lac Research Institute, 1963; 1 vol. 24, 5 cm.

Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol Nauk, 1964 : *Z Badan wytrzymalosci polaczen kolkowo-klejowych*, par WACLAW KONTEK. 1965 : *Badania rozciagajacych baprezen desorpcyjnych jako skutku zahamowania liniowego kurczenia sie drewna w poprzek wlokien*, par MACIEJ LAWNICZAK. *Relaksacja naprezen w drewnie i w niektorych tworzywach drzewnych*, par MACIEJ LAWNICZAK. Poznan; 3 fasc. 24 cm.

Wilhelm Conrad Röntgen et l'ère des rayons X, par JACQUES NICOLLE, *in* Collection *Savants du monde entier.* Paris, Éditions Seghers, 1965; 1 vol. 16 cm.

Monographies de l'Enseignement mathématique, nº 14. *La vie et l'œuvre d'Émile Borel*, par MAURICE FRÉCHET. Genève, Institut de Mathématiques, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Étude du schéma fluide parfait et des équations de mouvement dans les théories pentadimensionnelles de Jordan-Thiry et de Kaluza-Klein, par ALINE SURIN, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CLIX., Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Sur l'uranium de zone flottante*, par GEORGES CLOTTES. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2767. Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Bicentenaire du Génie maritime 1765-1965. Paris, École nationale Supérieure du Génie maritime, 1965; 1 vol. 28 cm.

Résistance à l'avancement dans les fluides, par S. F. HOERNER. Traduit par F. M. HENRY d'après l'édition originale parue en anglais sous le titre *Fluid dynamic drag.* Préface de H. GIRERD. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 28 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur certains complétés des ensembles ordonnés munis d'opérations.* Note (*) de M. **Lambros Dokas**, présentée par M. René Garnier.

Dans mes Notes précédentes (1) [dont les erratums ont été corrigés dans ma Note (2)] j'ai défini certains complétés d'un ensemble partiellement ordonné. Dans la présente Note, qui continue la seconde des Notes (1), je discute certains cas particuliers et je définis le prolongement « par continuité » à ces complétés d'une fonction de plusieurs variables.

Un cas particulier, où E est homogène est celui où E est un groupe *ordonné* (autrement dit possède une loi de composition xy tel que $x \leqq x'$ et $y \leqq y'$ entraînent $xy \leqq x'y'$). Alors si 1 désigne l'unité de ce groupe, on peut prendre $W = E$, $w = 1$ et pour tout $e \in E$, $V_e = E$ et $\tau_e : x \to e^{-1}x$ (ou xe^{-1} ou axb, ou $a, b \in E$ sont tels que $aeb = 1$).

Dans ce cas particulier, *si l'on définit le voisinage v_l d'une lacune l* par la condition analogue [tout $\mathfrak{A} = (A, \prec)$ tel que $d(\mathfrak{A}) = l$ a une partie finale $\subseteq V_l$] $\tau : x \to a^{-1} x b^{-1}$ $(a, b \in E)$ applique bijectivement et isomorphiquement (par rapport à $<$) le voisinage $a V_l b$ de la lacune alb sur celui V_l de la lacune l. Donc, si l'on considère comme équivalentes les lacunes qui dérivent les unes des autres par une combinaison des translations à droite et à gauche dans E, on peut encore identifier les $\pi(l)$ de ces lacunes et parler de *l'ensemble des espèces* d'une telle classe de lacunes, et cette classe des espèces est, évidemment, un caractère important de cette classe de lacunes, qui donne une certaine classification des sortes de lacunes de E. (Il se peut que ces considérations aient quelque rapport avec les travaux de MM. Lorenzen et Jaffard sur les groupes ordonnés.) Un autre cas particulier des ensembles ordonnés homogènes est le produit cartésien $E = E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_n$ des ensembles totalement ordonnés $E_1, E_2, \ldots, E_n$ (dont les ordres et aussi celui de E, sera désigné pour tous les E_i par un même signe $<$) ordonné de manière que $(a_1, a_2, \ldots, a_n) \leqq (b_1, b_2, \ldots, b_n)$ ait lieu si et seulement si $a_i \leqq b_i$ pour tout $i = 1, 2, \ldots, n$. Dès lors un sous-ensemble A de l'ensemble abstrait E est le support d'un sous-ensemble co- ou contragrédient $\mathfrak{A} = (A, \prec)$ de l'ensemble ordonné $\mathcal{E} = (E, <)$ si et seulement s'il possède une partie finale A_a qui est totalement ordonnée par $<$ [autrement dit toutes ces projections $(A_a)_i = P_i A$, où P_i est la projection canonique $E \to E_i$ le sont et toutes les coordonnées de tout couple des points de A_a satisfont à une même relation d'ordre large $\leqq$ ou $\geqq$); $\mathfrak{A}$ n'ayant pas de dernier élément, soit $d = d(\mathfrak{A})$ et soit a un début

de monotonie de $\mathfrak{A}$. Alors (et cette condition ne dépend pas du choix de a), si $Ku(\mathfrak{A}) = (d(\mathfrak{A}), \sigma(\mathfrak{A}))$, ou a $\sigma(\mathfrak{A}) = +$ ou $\sigma(\mathfrak{A}) = -$ selon que A_a est situé dans l'hyperquadrant principal ou antiprincipal de $d(\mathfrak{A})$ dans $\hat{E} = \hat{E}_1 \times \hat{E}_2 \times \ldots \times \hat{E}_n \supseteq \hat{E}$. Ainsi si $\prec_i$ est l'ordre induit par celui $\prec$ de $\mathfrak{A}$ dans la projection $A_i = P_i . A$ de A et si $\mathfrak{A}_i = (A_i, \prec_i)$, $\sigma(\mathfrak{A}) = + [\sigma(\mathfrak{A}) = -]$ implique, pour tout $i = 1, \ldots, n$, $\sigma(\mathfrak{A}_i) = +$ ou o [respectivement $\sigma(\mathfrak{A}_i) = -$ ou o] sans qu'on ait $\sigma(\mathfrak{A}_i) = 0$ pour tous les i [auquel cas, on a $\sigma(\mathfrak{A}) = 0$ et $\mathfrak{A}$ possède le dernier élément]. On constate facilement que la classe d'équivalence $\bmod \Xi$ de $\mathfrak{A}$ est complètement déterminée par celles des $\mathfrak{A}_i (i = 1, 2, \ldots, n)$. Or, les E_i sont totalement ordonnés et, pour un ensemble totalement ordonné, le complété de Krasner coïncide avec celui de Kurepa. Ainsi, la classe de $\mathfrak{A}_i (\bmod \Xi)$ peut s'identifier avec sa classe $(d_i, \sigma(\mathfrak{A}_i))$ [où d_i est la valeur dedekindienne de $\mathfrak{A}_i$, qui est la projection de E_i de celle d de $\mathfrak{A}$] $(\bmod \sim_{Ku})$. Ainsi, si $d(\mathfrak{A}) = (d(\mathfrak{A}_1), d(\mathfrak{A}_2), \ldots, d(\mathfrak{A}_n))$ et si $\sigma(\mathfrak{A}) = (\sigma(\mathfrak{A}_1), \sigma(\mathfrak{A}_2), \ldots, \sigma(\mathfrak{A}_n))$, la classe a^* de $\mathfrak{A} (\bmod \Xi)$ peut se représenter par le couple $(d(\mathfrak{A}), \sigma(\mathfrak{A}))$, et quand a^* parcourt $\pi(d)$, $\sigma(\mathfrak{A})$ parcourt tous les vecteurs $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) \in \{-, 0, +\}^n$, tels que :

1° $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ sont des espèces kurepiennes non opposées deux à deux (autrement dit, sont tous $\in \{-, 0\}$ ou sont tous $\in \{0, +\}$);

2° pour tout $i = 1, 2. \ldots, n$, $\xi_i \in \pi(d_i)$. Comme on a vu $\pi(d_i) = \{-, +\}$ si d_i est une lacune l_i de E_i et peut avoir une des quatre formes $\{0\}$, $\{-, 0\}$, $\{0, +\}$, $\{-, 0, +\}$, si d_i est un $e_i \in E_i$. Toutefois, si E_i est *dense* en soi, seule la forme $\{-, 0, +\}$, est possible si e_i n'est pas un élément extrême de E_i [si e_i est la premier élément de E_i, on a $\pi(e_i) = \{0, +\}$; et si e_i en est le dernier élément, on a $\pi(e_i) = \{-, 0\}$].

Soient $E_1, E_2, \ldots, E_n, E'$, $n + 1$ ensembles (partiellement) ordonnés (et dont la relation d'ordre sera notée par un même signe $<$) et f une application de $F \subseteq E = E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_n$ dans E'. On va définir les prolongements partiels « par continuité » de f à certaines parties F_{Ku} de $\hat{E}_{1,Ku} \times \hat{E}_{2,Ku} \times \ldots \times \hat{E}_{n,Ku}$ et $\hat{F}_{Kr}$ de $\hat{E}_{1,Kr} \times \ldots \times \hat{E}_{n,Kr}$ appliquant cette partie dans $\hat{E}'_{Ku}$ ou $\hat{E}'_{Kr}$.

Un type ordinal τ sera dit compatible avec

$$\hat{e} = (\hat{e}, \ldots, \hat{e}_n) \in \hat{E} = \hat{E}_{1,Kr} \times \ldots \times \hat{E}_{n,Kr}$$

s'il existe un ensemble ordonné $(T, \prec)$ de type τ et les relations d'équivalence $C_1, C_2, \ldots, C_n$ de T compatibles avec $\prec$ [c'est-à-dire telles que chaque classe $(\bmod C_i)$ soit un intervalle au sens de $\prec$] telles que, pour tout $i = 1, 2, \ldots, n$, $(T/C_i, \prec)$ [où $\prec$ désigne aussi l'ordre total induit par $\prec$ dans T/C_i] soit semblable à quelque représentant $\mathfrak{A}_i = (A_i, \prec_i)$ de $\hat{e}_i \in \hat{E}_{i,Kr}$ Il peut exister plusieurs types ordinaux τ compatibles avec $\hat{e}$ et il peut ne pas en exister du tout, et s'il en existe au moins un, $\hat{e}$ est dit

un point *cohérent* de $\hat{E}$. Si F est un sous-ensemble de $E = E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_n$, τ sera dit F-compatible avec $\hat{e}$ si les $\mathfrak{A}_i$ peuvent être choisis de manière à satisfaire à la condition supplémentaire suivante : il existe des similitudes

$$\sigma_i : \quad (T/C_i, \prec) \to (A_i, \prec_i)$$

telles que, t_i désignant la classe de $t \in T \bmod C_i$, on ait, pour tout $t \in T$, $\sigma.t = (\sigma_1.t_1, \sigma_2.t_2, \ldots, \sigma_n.t_n) \in F$. Si l'on ordonne l'ensemble $\sigma.T$ de $\sigma.t$ ($t \in T$) distincts par un ordre $\prec_\sigma$ en posant

$$\sigma.t_1 \prec_\sigma \sigma.t_2 \iff \sigma.t_1 \neq \sigma.t_2 \quad \text{et} \quad t_1 \prec t_2,$$

cet ensemble totalement ordonné sera dit l'image de $(T, \prec)$ par $\sigma = (\sigma_1, \ldots, \sigma_n)$ et toutes les images de $(T, \prec)$ par de tels σ seront dits les F-représentants de $\hat{e}$ de type τ.

Soit $f : F \to E'$ une application et soit $\hat{e}$ un point de $\hat{E}$. Si $\hat{e} \in \hat{E}$ est F-cohérent et si τ est un type ordinal total F-compatible avec $\hat{e}$, soit $(\sigma.T, \prec_\sigma)$ un F-représentant de $\hat{e}$ de type τ. Supposons que la restriction de f à $\sigma.T$ est asymptotiquement monotone par rapport aux ordres $\prec_i$ et $<$. Alors si l'on restreint f à une partie confinale quelconque S de $\sigma.T$ telle que f y soit monotone et si $\prec_{\sigma,f}$ est l'ordre que $\prec$ induit, par le transport f, sur $f.S$, il est visible que $(f'S, \prec_{\sigma,f})$ appartient à un élément $\hat{e}'_{\tau,\sigma}$, de $\hat{E}'_{Kr}$, qui ne dépend pas du choix de $S \subseteq \sigma.T$.

Or, on peut montrer que si, pour un τ fixé F-compatible avec e, f est asymptotiquement monotone sur tout F-représentant de $\hat{e}$, de type τ, ceci a lieu pour tout τ F-compatible avec $\hat{e}$ et $\hat{e}'_{\tau,\sigma}$ ne dépend pas du choix des τ et σ. Notons alors $\hat{e}'$ cette valeur $\in \hat{E}'_{Kr}$, et posons $f_K.\, e = \hat{e}'$. Les points $\hat{e}'$ de la forme précédente seront les seuls où f_K sera définie.

$f_1, f_2, \ldots, f_s$ étant des applications de la forme précédente, ou le produit cartésien $E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_n$ et l'ensemble E' dépendant de l'indice i de f_i, soient Φ et Ψ deux applications avec le même départ et la même arrivée obtenues par certaines compositions des applications $f_1, f_2, \ldots, f_s$. Alors si, pour tout point e de l'ensemble de départ, où $\Phi(e)$ et $\Psi(e)$ sont définis, on a $\Phi(e) = \Psi(e)$, respectivement $\Phi(e) \geqq \Psi(e)$, cette égalité respectivement inégalité large subsiste en tous points $\hat{e}$, où $\Phi(\hat{e})$ et $\Psi(\hat{e})$ ont un sens en vertu du prolongement défini des $f_1, f_2, \ldots, f_s$.

C étant la classe supérieure d'une coupure d'un ensemble (partiellement) ordonné $(E, <)$, $\overline{C} \subseteq C$ sera dit un *bout* de C si 1° pour tout $c \in C$ il existe un $\bar{c} \leqq \overline{C}$ tel que $\bar{c} \leqq c$; 2° si $\bar{c} \in \overline{C}$ et si $c \in C$ est tel que $c \leqq c$ on a $c \in \overline{C}$. On définit d'une manière corrélative la notion de bout de la classe inférieure d'une coupure en remplaçant $\leqq$ par $\geqq$. Il est clair que si $C \sim_{Ku} e (e \in E)$, $\{e\}$ est un bout de C (et c'est le seul cas, où C possède le bout qui ne contient qu'un élément).

Soit $\hat{e} = (\hat{e}_1, \hat{e}_2, \ldots, \hat{e}_n)$ un élément de $\hat{E}_{Ku} = \hat{E}_{1,Ku} \times \hat{E}_{2,Ku} \times \ldots \times \hat{E}_{n,Ku}$ et soient $C_1, C_2, \ldots, C_n$ les bouts des $e_1, \hat{e}_2, \ldots, e_n$, C_i étant pris égal

à $\{e_i\}$ si $\hat{e}_i \in E_i$; considérons sur C_i l'ordre $<_i = <$ ou $= >$ selon que C_i soit le bout d'une classe inférieure ou supérieure d'une coupure (si $\hat{e}_i \in E$, la question ne se pose pas car C_i n'a qu'un seul élément). Organisons $C_1 \times C_2 \times \ldots \times C_n$ par la relation d'ordre telle que $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ soit $\leqq$ que $(y_1, y_2, \ldots, y_n)$ si et seulement si, pour tout i, $x_i \leqq y_i$. Alors $f(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \ldots, e_n)$ sera définie si et seulement si l'on peut trouver les bouts C_1, $C_2, \ldots, C_n$ des $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \ldots, \hat{e}_n$ tels que $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ soit monotone sur $(C_1 \times C_2 \times \ldots \times C_n) \cap F$. S'il existe des bouts $C_1, C_2, \ldots, C_n$ tels que $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ soit constante sur $(C_1 \times C_2 \times \ldots \times C_n) \cap F$, on posera $f(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \ldots, \hat{e}_n)$ égale à cette valeur constante, et si de tels bouts n'existent pas, mais il existe $C_1, C_2, \ldots, C_n$ tels que $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ soit monotone sur $(C_1 \times C_2 \times \ldots \times C_n) \cap F$, $f(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \ldots, e_n)$ sera posée égale, selon que $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ y est croissante ou décroissante, à la classe inférieure respectivement supérieure de coupure, qui est engendrée par $f((C_1 \times C_2 \times \ldots \times C_n) \cap F)$.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2504 et 3937.

(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 30.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,*
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ALGÈBRE. — *Groupes procycliques.*

Note (*) de M. **Jean-René Joly**, présentée par M. René Garnier.

On utilise la notion de nombre surnaturel pour étudier deux types de groupes, dits *procycliques* et *radiciels*, qui généralisent « projectivement » et « inductivement » la notion de groupe cyclique. On en énonce les principales propriétés. Dans une Note ultérieure on en donnera quelques applications à l'étude des corps de Brauer.

1. Nombres surnaturels. — Soient P l'ensemble des nombres premiers, et M l'ensemble des entiers $\geqq 0$ et du terme $+\infty$. On appelle *nombre surnaturel* toute application $\varphi : \mathrm{P} \to \mathrm{M}$; en pratique, un nombre surnaturel φ s'écrit symboliquement $\prod_{p \in \mathrm{P}} p^{\varphi(p)}$, ce qui permet d'identifier l'ensemble des entiers >0 à l'ensemble des nombres surnaturels $\prod p^{\varphi(p)}$ tels que $\sum \varphi(p) < +\infty$. Dans la suite nous noterons les nombres surnaturels par des majuscules : A, B, C, ... Si A est un nombre surnaturel, nous noterons φ_{A} la fonction φ telle que $\mathrm{A} = \prod p^{\varphi(p)}$; nous appellerons *partie finie* de A le nombre surnaturel F défini par

$$\varphi_{\mathrm{F}}(p) = \varphi_{\mathrm{A}}(p) \quad \text{si} \quad \varphi_{\mathrm{A}}(p) < +\infty,$$
$$\varphi_{\mathrm{F}}(p) = 0 \quad \text{si} \quad \varphi_{\mathrm{A}}(p) = +\infty.$$

Les notions de produit, de p. g. c. d. et de p. p. c. m. d'une famille quelconque de nombres surnaturels se définissent sans difficulté.

2. Groupes profinis et groupes quasi-finis. — Nous rencontrerons par la suite deux types de groupes pour lesquels on peut définir une notion d'*ordre*, cet ordre étant un nombre surnaturel :

Premier type. — Les groupes compacts totalement discontinus, ou groupes *profinis* [*cf.* (1), (2)]. Rappelons que si G est un tel groupe, son ordre est par définition le p. p. c. m. des indices (G : U), U décrivant l'ensemble des sous-groupes ouverts distingués de G.

Deuxième type. — Les groupes discrets réunion filtrante croissante de groupes finis, ou groupes *quasi-finis.* Si G est un tel groupe, son ordre est par définition le p. p. c. m. des ordres des sous-groupes finis de G.

Dans le cas commutatif, ces deux types de groupes sont *duaux* :

Théorème 1. — *a. Soit* G *un groupe profini commutatif : son dual* X(G) *est quasi-fini, et d'ordre égal à celui de* G*;*

b. Inversement, soit G *un groupe quasi-fini commutatif : son dual* X(G) *est profini, et d'ordre égal à celui de* G.

3. Groupes procycliques et groupes radiciels.

Définition 1. — Soit G un groupe profini; nous dirons qu'il est *procyclique* si, quel que soit l'entier n, G contient au plus un sous-groupe ouvert V tel que l'indice $(G : V)$ soit égal à n.

Définition 2. — Soit G un groupe quasi-fini; nous dirons qu'il est *radiciel* si, quel que soit l'entier n, G contient en plus un sous-groupe fini H d'ordre n.

On a alors les deux théorèmes suivants :

Théorème 2.1. — *Tout groupe procyclique est* commutatif. *De plus, soit* G *un groupe procyclique d'ordre* A; *alors :*

a. pour tout entier n diviseur de A, *il existe exactement un sous-groupe ouvert d'indice n dans* G, *soit* $U(n)$;

b. le quotient $G/U(n)$ *est cyclique d'ordre n;*

c. si m divise n, on a $U(n) \subset U(m)$.

Théorème 2.2. — *Tout groupe radiciel est* commutatif. *De plus, soit* G *un groupe radiciel d'ordre* A; *alors :*

a. pour tout entier n diviseur de A, *il existe exactement un sous-groupe d'ordre n dans* G, *soit* $H(n)$;

b. $H(n)$ *est un groupe cyclique;*

c. si m divise n, on a $H(m) \subset H(n)$.

Il résulte de là qu'un groupe procyclique (resp. radiciel) est limite projective (resp. inductive) d'un système de groupes cycliques selon des homomorphismes surjectifs (resp. injectifs). On laisse le soin d'envisager la réciproque, et en particulier de prouver ceci : si G est profini, et si, quel que soit U, ouvert, distingué dans G, G/U est cyclique, alors G est procyclique.

4. Structure et propriétés des groupes procycliques. — Soient $\mathbf{Z}$ le groupe additif des entiers relatifs, $\mathbf{Z}_p$ le groupe additif des entiers p-adiques, et $\hat{\mathbf{Z}}$ le groupe produit $\prod_{p \in P} \mathbf{Z}_p$. Si A est un nombre surnaturel, nous désignerons dans la suite par $\hat{\mathbf{Z}}_A$ le groupe $\prod_{p \in P} \mathbf{Z}_p / p^{e_A(p)} \mathbf{Z}_p$, étant convenu que le symbole $p^{\infty} \mathbf{Z}_p$ désigne le groupe (o); si $A = \prod_{p \in P} p^{\infty}$, $\hat{\mathbf{Z}}_A = \hat{\mathbf{Z}}$; si $A = p^{\infty}$, $\hat{\mathbf{Z}}_A = \mathbf{Z}_p$; de plus, quel que soit A, $\hat{\mathbf{Z}}_A$ est un quotient de $\hat{\mathbf{Z}}$; si A est fini, $\hat{\mathbf{Z}}_A = \mathbf{Z}/A\mathbf{Z}$. D'autre part, si A est un nombre surnaturel, nous appellerons *topologie* A-*adique* sur $\mathbf{Z}$ la topologie dont un système fondamental de voisinages de o est formé des sous-groupes $n\mathbf{Z}$ (n, entier fini diviseur de A). Cela étant :

THÉORÈME 3.1. — *Soient* A *un nombre surnaturel et* $i_A : \mathbf{Z} \to \hat{\mathbf{Z}}_A$ *l'application « diagonale »;*

a. le couple $(\hat{\mathbf{Z}}_A, i_A)$ *est un séparé-complété de* $\mathbf{Z}$ *pour la topologie* A-*adique;*

b. le groupe $\hat{\mathbf{Z}}_A$ *est procyclique, d'ordre* A*;*

c. de plus, tout groupe procyclique d'ordre A *est isomorphe (non canoniquement) au groupe* $\hat{\mathbf{Z}}_A$.

Conséquence : Un groupe procyclique est *caractérisé* par son ordre qui peut être n'importe quel nombre surnaturel.

Rappelons [*cf.* (1), (2)] que si G est un groupe profini et $H \subset G$ un sous-groupe fermé, l'indice (G : H) est, par définition, le nombre surnaturel p. p. c. m. des indices finis (G : V), V parcourant l'ensemble des sous-groupes ouverts de G contenant H. Si H est distingué, (G : H) est l'ordre de G/H. Dans ces conditions :

PROPOSITION 1. — *Soit* G *un groupe procyclique d'ordre* A *: l'application* $H \to (G : H)$ *est une bijection de l'ensemble des sous-groupes fermés de* G *sur l'ensemble des nombres surnaturels diviseurs de* A.

PROPOSITION 2. — *Soient* G *un groupe procyclique d'ordre* A*;* H *un sous-groupe fermé de* G *d'indice* $(G : H) = B$. *Soit* C *le nombre surnaturel défini par :*

$$\begin{aligned} \nu_C(p) &= 0 \quad [\text{si } \nu_A(p) = \nu_B(p) = +\infty], \\ &= +\infty \ [\text{si } \nu_A(p) = +\infty,\ \nu_B(p) < +\infty], \\ &= \nu_A(p) - \nu_B(p)\ [\text{si } \nu_A(p) < +\infty]. \end{aligned}$$

Alors :

a. on a la relation $A = BC$;

b. H *est un groupe procyclique d'ordre égal à* C.

PROPOSITION 3. — *Soit* G *un groupe procyclique d'ordre* A, *et soit* F *la partie finie de* A. *Soit, d'autre part, n un entier quelconque et soient :* nG *le sous-groupe de* G *formé des* nx, $x \in G$*;* $K(n)$ *le sous-groupe de* G *formé des* y *tels que* $ny = 0$. *Alors :*

a. nG *est un sous-groupe ouvert de* G, *d'*indice *p. g. c. d.* (n, A)*;*

b. $K(n)$ *est un sous-groupe fermé et discret de* G*; il est fini, cyclique, d'*ordre *p. g. c. d.* (n, F).

COROLLAIRE 1. — *Soit* G *procyclique d'ordre* A. *Si l'entier n divise* A, *le sous-groupe ouvert* $U(n)$ *d'indice n dans* G *est égal à* nG.

COROLLAIRE 2. — *Soit* G *procyclique d'ordre* A, *et soit* F *la partie finie de* A. *A tout entier n diviseur de* F, *associons le sous-groupe* $K(n)$ *de* G, *noyau de la multiplication par n. L'application* $n \to K(n)$ *est alors une bijection de l'ensemble des entiers diviseurs de* F *sur l'ensemble des sous-*

groupes finis de G. *La réunion des* K(*n*) *est le* groupe de torsion TG *de* G, *c'est un groupe discret, radiciel, d'ordre égal à* F. (On notera que si F est infini, TG n'est pas fermé dans G.)

Soient G un groupe profini quelconque, x un élément de G; pour tout U ouvert distingué dans G, notons x_U l'image canonique de x dans le quotient G/U : ce quotient est fini, et x_U a donc un ordre ω_U qui est un nombre entier fini. Nous appellerons *ordre* de x le nombre surnaturel p.p.c.m. des ω_U, U parcourant l'ensemble des sous-groupes ouverts distingués de G.

PROPOSITION 4. — *Soient* G *un groupe profini, x un élément de* G *d'ordre* A, *et* $\bar{M}$ *l'adhérence dans* G *du sous-groupe monogène* M *engendré par x. Alors* $\bar{M}$ *est un groupe procyclique, et l'ordre de* $\bar{M}$ *est égal à* A.

5. GROUPES PROCYCLIQUES PROJECTIFS. — Soit G un groupe profini : nous dirons qu'il est *projectif* si, quels que soient les groupes profinis X et Y, l'homomorphisme continu surjectif $p : X \to Y$ et l'homomorphisme continu $u : G \to Y$, il existe $v : G \to X$ tel que $u = p \circ v$.

PROPOSITION 5. — *Soit* G *un groupe procyclique d'ordre* A. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) *le groupe* G *est projectif;*

(ii) *la partie finie de* A *est égale à* 1 [autrement dit, $v_A(p) = 0$ ou $+\infty$ pour tout p premier].

6. STRUCTURE DES GROUPES RADICIELS. DUALITÉ. — Soit **T** le tore rationnel. Si A est un nombre surnaturel, nous noterons $\mathbf{T}_A$ le sous-groupe de **T** formé des éléments annulés par au moins un entier diviseur de A. Si $A = \prod_{p \in P} p^\infty$, $\mathbf{T}_A = \mathbf{T}$; si $A = p^\infty$, $\mathbf{T}_A$ est la composante de p-torsion de **T**; si A est fini, $\mathbf{T}_A \simeq \mathbf{Z}/A\mathbf{Z}$.

THÉORÈME 3.2. — *Soit* A *un nombre surnaturel :*

a. le groupe $\mathbf{T}_A$ *est radiciel, d'ordre* A*;*

b. de plus, tout groupe radiciel d'ordre A *est isomorphe* (*non canoniquement*) *à* $\mathbf{T}_A$.

Le théorème précédent donne les principales propriétés des groupes radiciels. Ces propriétés peuvent d'ailleurs se démontrer à partir des propositions 1, 2, etc. par *dualité*. En effet :

THÉORÈME 4 (Dualité). — *Soit* G *un groupe procyclique* (*resp. radiciel*) *d'ordre* A. *Son dual* X(G) *est un groupe radiciel* (*resp. procyclique*) *d'ordre* A.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. DOUADY, *Cohomologie des groupes compacts totalement discontinus* (Séminaire Bourbaki, exp. 189).

(2) J.-P. SERRE, *Cohomologie galoisienne* (Cours au Collège de France, 1962-1963).

(29, *rue Dareau, Paris,* 14e.)

TOPOLOGIE. — *Sur la topologie des écoulements stationnaires des fluides parfaits.* Note (*) de M. **Vladimir Arnold**, présentée par M. Jean Leray.

On considère les écoulements stationnaires d'un fluide parfait, incompressible et non visqueux, dans un domaine borné D. On suppose que le vecteur vitesse n'est pas partout colinéaire au vecteur rotation. On démontre alors que le domaine D est divisé, par certaines surfaces et courbes, en un nombre fini de « cellules » ouvertes, fibrées en tores ou en cylindres engendrés par des lignes de courant. Les lignes de courant sont fermées sur les cylindres, fermées ou denses sur les tores.

1. Soit M une variété riemannienne analytique réelle, orientée, compacte, connexe, à trois dimensions, de premier nombre de Betti nul :

$$b_1(\mathrm{M}) = \dim \mathrm{H}^1(\mathrm{M}, \mathbf{R}) = 0. \tag{1}$$

Soient a et b deux champs de vecteurs tangents à M, analytiques, et de divergence nulle :

$$\operatorname{div} a = 0, \qquad \operatorname{div} b = 0. \tag{2}$$

Théorème 1. — *Si les champs de vecteurs a et b, à divergence nulle, commutent :*

$$[a, b] = 0, \tag{3}$$

et ne sont pas partout colinéaires :

$$a \wedge b \not\equiv 0, \tag{4}$$

alors, presque toutes les trajectoires du champ a sont fermées ou partout denses sur des tores T^2 analytiques plongés dans M. Les autres trajectoires forment un vrai sous-ensemble analytique compact de M.

Précisons les notations utilisées. La trajectoire du champ a issue de $x \in \mathrm{M}$ est, par définition, la courbe : $\mathrm{T}_a(x, t) = \mathrm{T}_a(t) = \mathrm{T}(t)$, $t \in \mathbf{R}$, définie par

$$\left.\frac{d\mathrm{T}}{dt}\right|_{t=0} = a(x), \qquad \mathrm{T}_a(x, 0) = x. \tag{5}$$

A chaque vecteur tangent a on peut associer un opérateur différentiel θ_a, une 1-forme ω_a^1, et une 2-forme ω_a^2 :

$$\theta_a \varphi = \left.\frac{d}{dt}\right|_{t=0} \varphi(\mathrm{T}_a(t)); \qquad \omega_a^1 \xi = \langle a, \xi \rangle; \qquad \omega_a^2(\xi, \eta) = \langle a, \xi \wedge \eta \rangle, \tag{6}$$

où φ est une fonction dérivable arbitraire sur M, ξ un vecteur tangent arbitraire, (ξ, η) un bivecteur tangent arbitraire. La métrique riemannienne de M définit un produit scalaire $\langle \xi, \eta \rangle$ sur l'espace tangent à M, et, avec l'orientation de M, un produit vectoriel $\xi \wedge \eta$ sur l'espace tangent.

Avec les notations (6), on peut définir les notions de crochet de Poisson [,], gradient, rotationnel, divergence :

$$(7)\qquad \begin{cases} \theta_{[a,b]} = \theta_a\theta_b - \theta_b\theta_a, & \langle \operatorname{grad}\varphi, b\rangle = \theta_b\varphi, \\ \omega^2_{\operatorname{rot} a} = d\omega^1_a, & (\operatorname{div} a)\,\tau = d\omega^2_a, \end{cases}$$

où τ est l'élément de volume de M.

Nous utiliserons l'identité classique :

$$(8)\qquad \operatorname{rot}(a \wedge b) = [b, a] + a.\operatorname{div} b - b.\operatorname{div} a.$$

2. *Démonstration du théorème* 1. — Les deux champs commutant a et b déterminent l'action du groupe $\mathbf{R}^2$ sur M. Étudions les orbites F de ce groupe. Nous allons montrer qu'elles sont compactes, et par conséquent toriques. D'après (2), (3), (8), $\operatorname{rot} a \wedge b = 0$. Il existe donc une fonction α analytique, univalente [d'après (1)], non constante [d'après (4)], telle que :

$$(9)\qquad a \wedge b = \operatorname{grad} \alpha.$$

Ainsi, chaque orbite F est contenue dans une surface de niveau de la fonction α. Puisque M est compacte, α analytique, α n'a qu'un nombre fini de valeurs critiques. D'après (4) les « surfaces » de niveau critiques forment un vrai sous-ensemble analytique de M. Soit C une composante connexe d'une surface de niveau non critique de α. Alors, sur C, $\operatorname{grad}\alpha \neq 0$; par suite, d'après (9), les champs de vecteurs a et b sont linéairement indépendants sur C. Il en résulte que C = F, qui est donc une orbite non dégénérée du groupe $\mathbf{R}^2$. Comme surface de niveau, C = F est compacte; c'est donc un tore.

Les trajectoires du champ a sont les orbites de $\mathbf{R} \subset \mathbf{R}^2$. Cela achève la démonstration car on sait que ces orbites sont fermées ou partout denses sur le tore.

3. *Extension aux variétés à bord.* — Le théorème 1 est encore vrai si M est une variété à bord ∂M analytique, et si le champ a est tangent à ∂M.

Preuve. — Soit α_0 une valeur critique telle qu'il existe un point x dans M où $\operatorname{grad}\alpha = 0$ et $\alpha(x) = \alpha_0$, ou telle qu'il existe un point x sur ∂M où $\operatorname{grad}\alpha$ est orthogonal à ∂M et $\alpha(x) = \alpha_0$. On sait qu'il n'existe qu'un nombre fini de valeurs critiques α_0. Les surfaces de niveau non critiques sont maintenant des sous-variétés (éventuellement à bord) de M. Si C est une composante connexe de surface de niveau non critique, de bord ∂C, alors ∂C est formé d'un nombre fini de trajectoires fermées sur ∂M. Soit $x \in \partial$C,

$$(10)\qquad T_a(x, t+u) = T_a(x, t)$$

la composante de ∂C contenant x. Sur $C \cup \partial C$, les vecteurs a et b sont

partout linéairement indépendants. Chaque point z de C est donc de la forme : $z = T_{ta+sb}(x, 1)$.

D'après (3), (10) :

(11) $$T_a(z, u) = T_{(t+u)a+sb}(x, 1) = T_{ta+sb}(T_a(x, u), 1) = z.$$

La trajectoire issue de z est donc fermée, ce qui démontre le théorème. La formule (11) montre aussi que C est un cylindre : $\{(t, s)\ (t \bmod u, s \in [0, S)\}$.

4. *Applications aux fluides parfaits.* — Soit D un domaine riemannien, compact, connexe, à trois dimensions, de bord ∂D. Par exemple, une partie bornée de l'espace euclidien E^3.

THÉORÈME 2. — *Soit v le champ de vitesse d'un écoulement stationnaire d'un fluide parfait dans* D (v, D, ∂D *sont analytiques réels*). *Si v n'est pas partout colinéaire au vecteur rotation, alors presque toutes les lignes de courant sont fermées ou partout denses sur des tores analytiques réels plongés dans* D; *les autres lignes de courant forment un vrai sous-ensemble analytique compact de* D.

Remarque. — Il est probable que les écoulements tels que $\text{rot}\, v = \lambda v$, $\lambda = \text{Cte}$ [3], ont des lignes de courant à la topologie compliquée. De telles complications interviennent en mécanique céleste [*voir* [1], *fig.* 6]. La topologie des lignes de courant des écoulements stationnaires des fluides visqueux peut être semblable à celle de [1], *fig.* 6.

Démonstration du théorème 2. — Le champ de vitesse d'un fluide parfait de E^3 vérifie l'équation d'Euler-Newton :

(12) $$\frac{dv}{dt} = -\,\text{grad}\, p, \qquad \text{div}\, v = 0, \qquad \text{où} \quad \frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial x} v, \quad p \text{ pression.}$$

Dans E^3, (12) équivaut à :

(13) $$\frac{\partial v}{\partial t} = v \wedge \text{rot}\, v - \text{grad}\, \alpha, \qquad \text{div}\, v = 0, \qquad \text{où} \quad \alpha = p + \frac{v^2}{2},$$

que j'appelle équation de Bernoulli. L'équation de Bernoulli (13) est encore valide pour les écoulements dans un espace de Riemann D [*voir* [2]] : par définition, les écoulements d'un fluide parfait dans D sont les géodésiques du groupe S Diff D des difféomorphismes de D conservant l'élément de volume.

Pour les écoulements stationnaires (13) se réduit à

(14) $$v \wedge \text{rot}\, v = \text{grad}\, \alpha, \qquad \text{div}\, v = 0.$$

En utilisant (8), on voit que :

(15) $$[v, \text{rot}\, v] = 0.$$

Le théorème 2 se ramène donc au théorème 1 appliqué à v et rot v. Remarquons que la restriction topologique (1) n'est pas nécessaire pour le théorème 2, elle est remplacée par (14).

(*) Séance du 28 juin 1965.
(1) V. Arnold, *Russian mathematical surveys*, 18, n° 6, 1963, p. 91-192.
(2) V. Arnold, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5668.
(3) Par exemple, sur $D = T^3 = \{x, y, z, \text{mod } 2\pi\}$:

$$\dot{x} = A \sin z + C \cos y, \qquad \dot{y} = B \sin x + A \cos z, \qquad \dot{z} = C \sin y + B \cos x.$$

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Université B-234, Moscou*.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Uniformisation de la relation* $x^p + y^p = 1$. Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

La relation $x^p + y^p = 1$, où p est un entier positif, peut être uniformisée par $x = f(z)$ et $y = f(\mathrm{A}z)$.

1. Considérons le polygone fuchsien isocèle, formé par $2p$ cercles égaux, orthogonaux au cercle principal de rayon 1 centré sur l'origine du plan z, dont les angles aux sommets sont $2\pi/p$. Provisoirement, p est supposé supérieur à 3.

Pour un calage convenable de l'axe réel de z, les affixes des sommets du polygone circulaire sont $z = \rho e^{ni\pi/p}$, où n est un entier tel que $0 \leqq n \leqq 2p - 1$ et $\rho < 1$ une constante, ne dépendant que de p, fixée par la géométrie et aisément calculable,

$$\frac{1}{\rho^2} = \frac{\sin^2 \dfrac{p+2}{2p}\pi - \sin^2 \dfrac{\pi}{2p}}{\sin^2 \dfrac{p-3}{2p}\pi}.$$

2. Soit $g(z)$ le potentiel complexe d'un écoulement respectant les côtés du polygone circulaire et dont les singularités sont :

— p sources de débit $2\pi/p$ vers l'intérieur du polygone aux sommets $z = \rho e^{(2n'+1)(i\pi/p)}$;

— un puits de débit 2π à l'origine $z = 0$.

Ce potentiel, déterminé à une constante près, est normalisé par la condition $g(\rho) = 0$.

3. Par symétrie, les segments joignant l'origine aux sommets sont des lignes de courant de l'écoulement.

La fonction $g(z) + 2n'i\pi/p$ est réelle et varie de $+\infty$ à 0 sur le segment rectiligne joignant $z = 0$ au sommet $z = \rho e^{2n'i\pi/p}$.

La fonction $g(z) + (2n'+1)\, i\pi/p$ est réelle et varie de $+\infty$ à $-\infty$ sur le segment rectiligne joignant $z = 0$ au sommet $z = \rho e^{(2n'+1)(i\pi/p)}$.

La fonction $g(z) + 2n'i\pi/p$ est réelle et varie de 0 à $-\infty$ sur les deux côtés du polygone issus du sommet $z = \rho e^{2n'i\pi/p}$.

4. En raison des propriétés précédentes, la fonction $\mathrm{X}(z) = e^{pg(z)}$ est réelle sur les côtés d'un triangle circulaire formé par un côté du polygone et les segments rectilignes joignant les sommets, extrémités de ce côté, à l'origine

$$\mathrm{X}\left[\rho e^{2n'\frac{i\pi}{p}}\right] = 1, \qquad \mathrm{X}\left[\rho e^{(2n'+1)\frac{i\pi}{p}}\right] = 0,$$
$$\mathrm{X}[0] = \infty.$$

Le champ de $\mathrm{X}(z)$ est celui d'un écoulement respectant les côtés du polygone et dont l'unique singularité est un multiplet d'ordre p à l'origine.

5. La symétrie autour des rayons joignant l'origine aux sommets s'exprime par

$$\overline{X}(\bar{z}) = X\left(z\,e^{2n\frac{i\pi}{p}}\right).$$

Une transformation homographique elliptique résulte de deux symétries

$$\overline{X}(\bar{z}) = X\left(z\,e^{2n\frac{i\pi}{p}}\right) = X\left(z\,e^{2(n+1)\frac{i\pi}{p}}\right)$$

et en posant $z' = z\,e^{2ni\pi/p}$ puis supprimant l'accentuation

$$X(z) = X\left(z\,e^{\frac{2i\pi}{p}}\right).$$

6. Le champ de $X(z) - 1/2$ est anti-symétrique par rapport aux rayons le long desquels $Z\,e^{-(2n'+1)(i\pi/2p)}$ est réel

$$\overline{X}(\bar{z}) - \frac{1}{2} = -\left[X\left(z\,e^{(2n'+1)\frac{i\pi}{p}}\right) - \frac{1}{2}\right].$$

La combinaison avec la symétrie précédente fournit

$$X\left[z\,e^{(2n'+1)\frac{i\pi}{p}}\right] = 1 - X\left[z\,e^{2n''\frac{i\pi}{p}}\right]$$

ou, en changeant les notations, quel que soit n',

$$X[z] = 1 - X\left[z\,e^{(2n'+1)\frac{i\pi}{p}}\right].$$

7. La fonction $Y(z) = 1 - X(z)$ a le même champ représentatif que $X(z)$.

Si p est impair, il est possible de choisir $2n' + 1 = p$ dans la dernière formule et

$$Y(z) = X[-z].$$

Si p est pair, le plus simple est de choisir $n' = 0$

$$Y(z) = X\left[z\,e^{\frac{i\pi}{p}}\right],$$

formule qui est également valable pour p impair.

8. En raison du choix de l'angle $2\pi/p$ aux sommets du polygone, les fonctions

$$x(z) = X(z)^{\frac{1}{p}} = e^{g(z)} = f(z),$$
$$y(z) = Y(z)^{\frac{1}{p}} = e^{g\left[z e^{\frac{i\pi}{p}}\right]} = f\left[z\,e^{\frac{i\pi}{p}}\right]$$

précisées par la condition d'être réelles sur le côté du polygone reliant le sommet ρ au sommet $\rho\,e^{i\pi/p}$, sont uniformes à l'intérieur de tout le cercle principal.

Leurs champs représentatifs ont pour unique singularité, à l'intérieur du polygone isocèle, un doublet en $z = 0$.

9. La relation algébrique $x^p + y^p = 0$ est uniformisée par

$$x = f(z), \quad y = f\left[z\, e^{\frac{i\pi}{p}}\right].$$

Pour $p = 3$, le triangle circulaire, le long duquel $X(z)$ est réel, dégénère en un triangle rectiligne isocèle dont la longueur des côtés est choisie égale à 1. La fonction $f(z)$ est définie dans tout le plan z et est elliptique :

$$f(z) = A\frac{\theta\left(z + \frac{j}{3}, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta\left(z + \frac{j^2}{3}\frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta\left(z + \frac{1}{3}, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta_3\left(z + \frac{1}{3}, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)}{\theta\left(z + \frac{j-1}{3}, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta\left(z + \frac{j^2-1}{3}, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta\left(z, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)\theta_3\left(z, \frac{2i}{\sqrt{3}}\right)},$$

où $j = e^{2i\pi/3}$ et A est normalisé pour que $f(1/3) = 1$

$$x(z) = f(z), \quad y(z) = f\left(z\, e^{\frac{i\pi}{3}}\right).$$

Pour $p = 2$, il existe une uniformisation

$$f(z) = \cos\left(\frac{\pi}{4} + z\right), \quad x = f(z), \quad y = f(-z),$$

où z n'est pas davantage limité dans son plan.

La relation pour $p = 1$ n'a pas besoin d'être uniformisée, mais elle peut être écrite :

$$f(z) = \frac{1}{2} + z, \quad x = f(z), \quad y = f(-z).$$

10. La fonction $f(z)$ peut être calculée pour $p > 3$ de diverses manières :

— la fonction $X(z)$, réelle sur le contour d'un triangle circulaire, est évidemment liée à une fonction hypergéométrique;

— la fonction $f(z)$ est automorphe et méromorphe dans le cercle principal, mais le polygone circulaire isocèle n'est pas un domaine fondamental et sa représentation par une fonction fuchsienne de deuxième espèce ou par le rapport de deux fonctions θ abéliennes exige des précautions;

— le plus simple est de calculer la fonction $g(z) = \ln[f(z)]$ qui est abélienne de troisième espèce dans le polygone circulaire. Les transformations fondamentales $\mathfrak{T}(z)$ assurant le prolongement autour des sommets sont elliptiques

$$\frac{\mathfrak{T}(z) - \rho\, e^{\frac{ni\pi}{p}}}{\mathfrak{T}(z) - \frac{1}{\rho}e^{\frac{ni\pi}{p}}} = \frac{z - \rho\, e^{\frac{ni\pi}{p}}}{z - \frac{1}{\rho}e^{\frac{ni\pi}{p}}}\, e^{\frac{2i\pi}{p}}.$$

La fonction $y(z)$ ne varie pas pour les transformations $\mathfrak{T}(z)$ correspondant à $n = 2n'$, qui peuvent être retenues pour fondamentales, et croît de $2i\pi/p$ pour les transformations correspondant à $n = 2n' + 1$. Elle s'exprime

donc à l'aide de la fonction normale de troisième espèce $\pi(z, z_0, z_1, z_2)$

$$g(z) = \frac{1}{p}\sum_{n'=0}^{p-1} \pi\left(z, \rho, 0, \rho\, e^{(2n'+1)\frac{i\pi}{p}}\right)$$

qui a toutes les singularités désirées et est convenablement normalisée en $z = \rho$.

11. L'uniformisation ci-dessus est quelquefois plus avantageuse que celle qui utilise la fonction modulaire $m(\tau)$:

$$x = [m(\tau)]^{\frac{1}{p}}, \qquad y = \left[m\left(-\frac{1}{\tau}\right)\right]^{\frac{1}{p}} = [1 - m(\tau)]^{\frac{1}{p}},$$

où les déterminations, qui ne peuvent pas s'échanger avec d'autres puisque les zéros et infinis de $m(\tau)$ et $1 - m(\tau)$ sont réels, sont précisées par les conditions : x et y réels pour τ purement imaginaire.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(17, *rue Massenet, Paris*, 16e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Inéquations variationnelles non coercives.* Note (*) de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Guido Stampacchia**, présentée par M. Jean Leray.

Diverses généralisations de [1] au cas de formes bilinéaires définies sur deux espaces de Hilbert différents et non nécessairement coercives. Indications de quelques applications [2].

1. Le problème. — Soient Φ et V deux espaces de Hilbert sur **R**, $\Phi \subset V$, injection continue. On se donne :

$a(v, \varphi)$ forme bilinéaire continue sur $V \times \Phi$; $\underline{a}(u, v)$, forme bilinéaire continue sur $V \times V$; on suppose que

$$a(\varphi, \varphi) \geq \underline{a}(\varphi, \varphi), \quad \forall \varphi \in \Phi \tag{1}$$

et que, si $\varphi_\varepsilon \to v$ dans V faible, $\varphi_\varepsilon \in \Phi$, et $v \in V - \Phi$, alors

$$\underline{a}(v, v) \leq \liminf \underline{a}(\varphi_\varepsilon, \varphi_\varepsilon).$$

Soit f donné dans V', dual de V, (f, v) désignant le produit scalaire de f et v.

Soit K_0 un convexe fermé de Φ et K l'adhérence de K_0 dans V.

On se propose de donner dans la suite des *conditions suffisantes pour l'existence de* $u \in K$, *vérifiant*

$$a(u, \varphi) - \underline{a}(u, u) \geq (f, \varphi - u), \quad \forall \varphi \in K_0. \tag{2}$$

Remarque 1. — Si $\Phi = V$, on prend $\underline{a}(v, \varphi) = a(v, \varphi)$, $K_0 = K$ et (2) devient

$$a(u, \varphi - u) \geq (f, \varphi - u), \quad \forall \varphi \in K. \tag{2'}$$

Si u est intérieur à K, alors dans (2') on a l'égalité. Ceci est la situation de [1].

2. Forme positive, K borné.

Théorème 1. — *On suppose que* : (i) $a(\varphi, \varphi) \geq 0$, $\forall \varphi \in \Phi$; (ii) K *est borné dans* V. *Alors il existe* $u \in K$ *avec* (2).

Principe de la démonstration. — Soit $\varepsilon > 0$; $(\ ,\ )_\Phi$ désignant le produit scalaire dans Φ, il existe, d'après [1], $u_\varepsilon \in K_0$, unique, vérifiant

$$a(u_\varepsilon, \varphi - u_\varepsilon) + \varepsilon (u_\varepsilon, \varphi - u_\varepsilon)_\Phi \geq (f, \varphi - u_\varepsilon), \quad \forall \varphi \in K_0. \tag{3}$$

On peut alors passer à la limite lorsque $\varepsilon \to 0$ et en déduire le théorème, grâce au fait que

(4) u_ε demeure dans un borné de V

[ce qui résulte évidemment de (ii)].

THÉORÈME 1'. — *Soit* $V = \Phi$; *on suppose* (i) *et qu'il existe un espace de Banach* $W \subset V$ (*injection continue et dense*) *et une constante* M *tels que les solutions éventuelles de* (2') *pour le convexe* $K_M = K \cap \{\|v\|_W \leq M\}$ *ont une norme dans* W *plus petite que* M. *Alors il existe* $u \in K$ *avec* (2').

Il suffit d'utiliser le théorème 1 pour le convexe fermé et borné K_M [*voir* ([6])].

3. FORME QUASI COERCIVE.

THÉORÈME 2. — *On suppose que :*

(j) $a(\varphi, \varphi) \geq p_1(\varphi)^2$, $p_1(\varphi)$ *étant une norme sur* V (*pour laquelle* V *n'est pas nécessairement complet*);

(jj) $K \cap \{v \mid p_1(v) \leq c_1\}$ *est borné dans* V (*quel que soit* c_1);

(jjj) $|(f, v)| \leq c_2 p_1(v)$, $\forall v \in V$.

Alors il existe $u \in K$ *avec* (2).

[Noter que (jj), (jjj) sont automatiquement satisfaites si p_1 est équivalent à la norme initiale sur V.]

Pour la démonstration, on part de (3) et l'on vérifie (4).

Remarque 2. — Si $\Phi = V$, $K_0 = K$, $a(v, \varphi) = a(v, \varphi)$, p_1 équivalente à la norme initiale, on retrouve ([1]).

4. FORME SEMI-COERCIVE, DEUXIÈME MEMBRE PARTICULIER.

THÉORÈME 3. — *On suppose que :*

(k) $a(\varphi, \varphi) \geq p_1(\varphi)^2$, p_1 *étant une semi-norme sur* V;

$p_1(v) = 0$, $v \in V$ *équivaut à* $v \in Y =$ *espace de dimension finie*;

(kk) *il existe une norme* p_0 *pré-hilbertienne sur* V *telle que* $(p_0(v)^2 + p_1(v)^2)^{1/2}$ *soit équivalente à* $\|v\|_V$ *et*

$$\inf_{y \in Y} p_0(v - y) \leq c_3 p_1(v), \quad \forall v \in V;$$

(kkk) $0 \in K$; *si* y *et* $-y \in Y \cap K$, *alors* $y = 0$;

(kv) $(f, v) = (f_0, v) + (f_1, v)$, *avec*

$$(f_0, y) < 0 \quad \text{si } y \in Y \cap K, \ y \neq 0,$$
$$|(f_1, v)| \leq c_4 p_1(v).$$

Alors il existe $u \in K$ *avec* (2).

Même principe de démonstration; on montre que (4) a lieu.

5. VARIANTES, EXEMPLES.

1° Le théorème 2 s'applique à des opérateurs paraboliques ou « bien posés » au sens de Petrowsky. *Par exemple,* si Ω est un ouvert borné de $\mathbf{R}^n$

de frontière Γ assez régulière, le théorème 2 montre l'existence d'une solution faible du problème (non linéaire)

$$\begin{aligned} -\Delta_x u(x, t) + \frac{\partial u}{\partial t} &= f \qquad (x \in \Omega,\ t > 0), \\ u(x, 0) &= 0, \\ u &\geq 0 \qquad \text{si } x \in \Gamma,\quad t > 0, \\ \frac{\partial u}{\partial n} &\geq 0 \qquad \text{si } x \in \Gamma,\quad t > 0, \\ u \frac{\partial u}{\partial n} &= 0 \qquad \text{si } x \in \Gamma,\quad t > 0. \end{aligned}$$

On peut également montrer *l'unicité* de la solution du problème précédent.

2° Dans le cas particulier $\Phi = V = (H^1(\Omega))^n$ [$H^1(\Omega)$ étant l'espace des $u \in L_2(\Omega)$ avec $\partial u/\partial x_i \in L_2(\Omega)$, $i = 1, \ldots, n$], où $a(u, v)$ correspond au système de l'élasticité, et où l'on choisit convenablement K, le théorème 3 donne un résultat de (3) [si (kkk) n'a pas lieu, soit $Y_0 = \{y \mid y, -y \in Y \cap K\}$; on commencera par passer au quotient par Y_0] (9).

3° Le procédé d'addition du terme en ε dans (3) est le procédé de régularisation elliptique, introduit dans (4) pour les opérateurs paraboliques et utilisé dans (5), pour d'autres classes de problèmes, tel le $\bar{\partial}$-Neumann problème.

[Lorsque les formes sont sesquilinéaires, au lieu de bilinéaires (et les espaces de Hilbert sur $\mathbf{C}$), on introduit les « parties réelles » dans les inégalités.]

4° On peut étendre les résultats précédents à certaines formes $a(u, \varphi)$ *non linéaires* en u; le cas « elliptique » est traité dans (6) [*voir* aussi (7)], le cas « parabolique » correspondra, pour les inéquations, à la situation de (8) (où l'on considère des équations).

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) G. STAMPACCHIA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4413.

(2) Les démonstrations détaillées et d'autres applications seront données dans un travail à paraître.

(3) G. FICHERA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie*, 7, n° 1, 1964, p. 91-140.

(4) J. L. LIONS, *Cours C. I. M. E.*, Varenna, mai 1963, Cremonese, Rome, 1964. *Cf.* aussi Technical Report, M. R. C., Univ. of Wisconsin, octobre 1963.

(5) J. KOHN et L. NIRENBERG, *Non coercive boundary value problems* (*Comm. Pure Applied Math.*, 1965).

(6) P. HARTMAN et G. STAMPACCHIA, *On some non linear elliptic differential-functional equations* (à paraître).

(7) F. BROWDER, *Non linear monotone operators and convex sets in Banach spaces* (à paraître).

(8) J. L. LIONS, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 93, 1965.

(9) (Ajoutée à la correction des épreuves). On obtiendra aussi des généralisations et variantes des applications de J. Moreau, *Convexité et dualité*, dans *Lectures on Functionnal Analysis and Optimization* (à paraître à Acad. Press.).

(J.-L. L. : *Inst. H. Poincaré, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e.*)
(G. S. : *Istituto di Matematica, Univ. di Pisa, Pisa.*)

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Solution générale de l'équation* $F(x, y)\,F(y, z) = F(x, z)$ *pour* $x \leqq y \leqq z$. Note (*) de M. **Zenon Moszner**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Solution générale de l'équation du titre pour $x \leqq y \leqq z$, où F est une fonction cherchée de deux variables réelles, définie sur l'ensemble $E = (\langle x, y \rangle)$ $(x \leqq y)$ et dont les valeurs sont réelles. La première solution générale de l'équation considérée est donnée par M. Fréchet dans [1], mais la forme de cette solution est descriptive et assez compliquée.

Chaque solution de l'équation

$$F(x, y)\,F(y, z) = F(x, z) \tag{1}$$

sous condition

$$x \leqq y \leqq z \tag{2}$$

est de la forme

$$F(x, y) = \begin{cases} \dfrac{f(y)}{f(x)} & \text{quand } \langle x, y \rangle \in \bigcup_{\Delta \in \mathfrak{U}} T(\Delta) \overset{df}{=} Z, \\ 0 & \text{quand } \langle x, y \rangle \in [E \setminus Z], \end{cases}$$

où :

$\mathfrak{U}$ est un système arbitraire d'intervalles, c'est-à-dire de sous-ensembles connexes de l'ensemble de nombres réels, disjoints;

f est une fonction réelle d'une variable réelle, définie et différente de zéro sur l'ensemble $\bigcup_{\Delta \in \mathfrak{U}} \Delta$ et

$$T(\Delta) \overset{df}{=} (\langle x, y \rangle)\,[x \in \Delta \text{ et } y \geqq x \text{ et } y \in \Delta].$$

Il en résulte que :

1° chaque solution de classe C^n $(n \geqq 0)$ de l'équation (1) sous condition (2) sur l'ensemble E, est de la forme $F(x, y) \equiv 0$ ou de la forme $F(x, y) = f(y)/f(x)$, où f est une fonction réelle d'une variable réelle de classe C^n et différente de zéro dans l'intervalle $(-\infty, +\infty)$;

2° on n'amplifie pas l'ensemble des solutions de classe C^n de l'équation (1) si l'on ajoute à cette équation la condition (2).

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 60, 1932, p. 232-280; *Recherches théoriques modernes sur le calcul des probabilités*, livre II, 2e édition, 1952, p. 299-300.

(*Rzeznicza 6/48, Cracovie, Pologne.*)

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur une équation intégrale de la théorie du réglage.* Note (*) de MM. **Sergio Albertoni** et **Georges Szegö**, présentée par M. Jean Leray.

Dans deux travaux précédents C. Corduneanu [(1), (2)] a étudié l'équation intégrale non linéaire

(1) $$\sigma(t) = f(t) + \int_0^t k(t-\tau)\,\varphi(\sigma(\tau))\,d\tau$$

dont l'importance pour la théorie du réglage est bien connue. Une des hypothèses admises dans (2) est la suivante :

(2) $$|\varphi(\sigma)| \leq \Phi(M) \qquad \text{pour} \quad |\sigma| \leq M + K\,\Phi(M),$$

où

(3) $$K = \int_0^\infty |k(t)|\,dt \qquad \text{et} \qquad |f(t)| \leq M.$$

Cette condition est beaucoup plus restrictive que la condition obtenue en étudiant l'équation différentielle ordinaire associée à (1) par la deuxième méthode de Liapounoff (3).

1. Le but de cette Note est l'étude de l'équation (1) où les fonctions réelles $f(t)$, $k(t)$ et $\varphi(\sigma)$ satisfont aux conditions :

A. La fonction réelle $f(t)$ est définie sur $t \geq 0$, $f(t)$, $f'(t) \in L_1(0, \infty)$ et

$$\lim_{t \to +\infty} f(t) = \lim_{t \to +\infty} f'(t) = 0$$

B. La fonction réelle $k(t)$ est définie sur $t \geq 0$ et

$$k(t),\ k'(t) \in L_1(0, \infty) \cap L_2(0, \infty).$$

C. La fonction réelle $\varphi(\sigma)$ est continue sur l'axe réel, $\varphi(0) = 0$ et

(4) $$0 < \sigma\varphi(\sigma) < \beta\sigma^2,$$

où β est un nombre réel, positif et fini.

D. Si

$$\tilde{k}(i\omega) = \int_0^\infty k(t)\exp(-i\omega t)\,dt,$$

il existe un nombre réel $\gamma \geq 0$ tel que

(5) $$-\frac{1}{\beta} + \operatorname{Re}\{(1 + i\omega\gamma)\,\tilde{k}(i\omega)\} \leq 0 \qquad (-\infty < \omega < +\infty).$$

E. La fonction réelle $\varphi(\sigma)$ est continue sur l'axe réel, $\varphi(0) = 0$ et $\sigma\varphi(\sigma) > 0$.

F. Il existe un nombre réel $\gamma \geq 0$ tel que

$$\mathrm{Re}\{(1+i\omega\gamma)\,\tilde{k}(i\omega)\} \leq 0 \qquad (-\infty < \omega < +\infty). \tag{6}$$

THÉORÈME 1. — *Si les conditions* A, B, C, D, *ou les conditions* A, B, E, F, *sont satisfaites, il existe au moins une solution* $\sigma(t)$ *de l'équation* (1), *définie sur* $t \geq 0$ *et telle que :*

$$\lim_{t \to +\infty} \sigma(t) = 0. \tag{7}$$

Démonstration. — Si les conditions A, B, C sont satisfaites, il existe une solution $\sigma(t)$ de l'équation (1) continue et définie sur $t \geq 0$ [1].

En suivant la méthode de V. M. Popov [4], soit

$$\varphi_t(\tau) = \varphi(\sigma(\tau)) \quad \text{sur } 0 \leq \tau \leq t \qquad \text{et} \qquad \varphi_t(\tau) = 0 \quad \text{sur } \tau > t.$$

Posons

$$\lambda_t(\tau) = \int_0^{\tau} [k(\tau-\xi) + \gamma k'(\tau-\xi)]\,\varphi_t(\xi)\,d\xi - \left[\frac{1}{\beta} - \gamma k(0)\right]\varphi_t(\tau) \qquad (\tau \geq 0). \tag{8}$$

Par l'équation (1) et l'équation obtenue de (1) par dérivation on peut écrire

$$\lambda_t(\tau) = f(\tau) + \gamma[\sigma'(\tau) - f'(\tau)] - \frac{1}{\beta}\varphi(\sigma(\tau)) \qquad (0 \leq \tau \leq t), \tag{9}$$

$$\lambda_t(\tau) = \int_0^{t} [k(\tau-\xi) + \gamma k'(\tau-\xi)]\,\varphi(\sigma(\xi))\,d\xi \qquad (\tau > t). \tag{10}$$

On peut voir que $\lambda_t(\tau) \in L_1(0, \infty) \cap L_2(0, \infty)$.

Soient

$$\tilde{\varphi}_t(i\omega) = \int_0^{\infty} \varphi_t(\tau)\exp(-i\omega\tau)\,d\tau \tag{11}$$

et

$$\tilde{\lambda}_t(i\omega) = \int_0^{\infty} \lambda_t(\tau)\exp(-i\omega\tau)\,d\tau = \left[-\frac{1}{\beta} + (1+i\omega\gamma)\,\tilde{k}(i\omega)\right]\tilde{\varphi}_t(i\omega). \tag{12}$$

Définissons

$$\rho(t) = \int_0^{t} \lambda_t(\tau)\,\varphi(\sigma(\tau))\,d\tau = \int_0^{\infty} \lambda_t(\tau)\,\varphi_t(\tau)\,d\tau \tag{13}$$

et par les relations (9)

$$\rho(t) = \int_0^{t} \varphi(\sigma(\tau))\,\sigma(\tau)\,d\tau + \gamma\int_0^{t} \varphi(\sigma(\tau))\,\sigma'(\tau)\,d\tau - \frac{1}{\beta}\int_0^{t} \varphi^2(\sigma(\tau))\,d\tau - \int_0^{t} [f(\tau) + \gamma f'(\tau)]\,\varphi(\sigma(\tau))\,d\tau. \tag{14}$$

L'égalité de Parseval et la relation (12) nous donnent

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\lambda}_t(i\omega)\,\tilde{\varphi}_t^*(i\omega)\,d\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{Re}\left[-\frac{1}{\beta} + (1+i\omega\gamma)\,\tilde{k}(i\omega)\right]|\tilde{\varphi}_t(i\omega)|^2. \tag{15}$$

La condition D de l'hypothèse montre que $\rho(t) \leqq 0$. De l'équation donnée (1) il s'ensuit que $\sigma(0) = f(0)$. Donc de (14), il résulte

$$(16)\quad \int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \left\{ \left[\sigma(\tau) - \frac{1}{\beta}\varphi(\sigma(\tau)) \right] - [f(\tau) + \gamma f'(\tau)] \right\} d\tau + \gamma \int_0^{\sigma(t)} \varphi(u)\, du \leqq \gamma \int_0^{\sigma(0)} \varphi(u)\, du = \delta.$$

En tenant compte de la condition C, pour $\gamma \geqq 0$ il résulte

$$(17)\quad \int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \left\{ \left[\sigma(\tau) - \frac{1}{\beta}\varphi(\sigma(\tau)) \right] - [f(\tau) + \gamma f'(\tau)] \right\} d\tau \leqq \delta,$$

où δ est un nombre réel qui dépend de $f(0)$.

De la condition C il s'ensuit que

$$(18)\quad \varphi(\sigma) \left\{ \sigma - \frac{1}{\beta}\varphi(\sigma) \right\} \geqq 0.$$

Donc, par la condition A, l'inégalité (17) est possible seulement si

$$(19)\quad \lim_{t \to +\infty} \varphi(\sigma(t)) = \lim_{t \to +\infty} \sigma(t) = 0.$$

Si dans la définition de $\lambda_t(\tau)$, (8), nous posons $1/\beta = 0$, pour la condition F il résulte

$$(20)\quad \int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) [\sigma(\tau) - f(\tau) - \gamma f'(\tau)]\, d\tau \leqq \delta.$$

De la condition E il s'ensuit que cette inégalité est possible seulement si la condition (19) est satisfaite.

2. Considérons maintenant un problème plus général représenté par l'équation intégrale :

$$(21)\quad \sigma(t) = f(t) + \int_0^t k(t-\tau)\, \varphi(\sigma(\tau), \tau)\, d\tau,$$

où les fonctions réelles $f(t)$, $k(t)$ satisfont aux conditions A et B et la fonction $\varphi(\sigma(t), t)$ satisfait à l'une des conditions

G. Si $\varphi(0, t) = 0$ et $0 < \sigma\varphi(\sigma, t) < \beta\sigma^2$ pour tous les $t \geqq 0$, on a $-1/\beta + \mathrm{Re}\,\tilde{k}(i\omega) \leqq 0$.

H. Si $\varphi(0, t) = 0$ et $\sigma\varphi(\sigma, t) > 0$ pour tous les $t \geqq 0$, on a $\mathrm{Re}\,\tilde{k}(i\omega) \leqq 0$.

Dans ce cas avec la même technique de démonstration qu'au théorème 1, on obtient aisément le résultat préliminaire suivant :

THÉORÈME 2. — *Si les conditions* A, B, G *ou* A, B, H *sont satisfaites,* $\sigma(t) = 0$ *est un attracteur global de l'équation* (20).

3. Il est intéressant de comparer ces résultats avec les résultats déjà connus. Dans le cas des systèmes du réglage représentés par des systèmes différentiels de la forme

$$\dot{x} = Ax + b\varphi(\sigma), \qquad \sigma = (c, x). \tag{22}$$

Le résultat obtenu par la deuxième méthode de Liapunoff ([3]) est moins restrictif (γ réel) que la condition (6) ($\gamma \geqq 0$).

Dans le cas des systèmes du réglage représentés par des systèmes différentielles de la forme

$$\dot{x} = Ax + b\varphi(\sigma), \qquad \sigma = (c, x) - \psi(t), \qquad \psi(t) \in L_1(0, \infty), \qquad \lim_{t \to +\infty} \psi(t) = 0, \tag{23}$$

d'après le théorème de J. J. Levin ([5]), et en employant la deuxième méthode de Liapunoff, on obtient aisément le même résultat (γ réel).

Dans le cas plus général de l'équation (20), la condition G est identique à la condition obtenue de I. W. Sandberg ([6]) en employant une technique particulière.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) C. Corduneanu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3564.

(2) C. Corduneanu, *Anal. St. Univ. Cuza*, 9, 1963, p. 369-375.

(3) G. P. Szegö, *Proc. Sec. I. F. A. C. Int. Conf.*, Basel, 1963, n° 324.

(4) V. M. Popov, *Avtomatika i Telemechanika*, 22, 1961, p. 961-979.

(5) J. J. Levin, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 6, 1960, p. 65-74.

(6) I. W. Sandberg, *Bell Syst. Techn. J.*, 43, 1964, p. 1581-1599.

(*Istituto di Fisica dell' Università, Milano, Italie.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 26 avril 1965.)

Note de M. *Maurice Fréchet* présentée le 21 avril 1965, Sur la « raréfaction relative maximum » d'un ensemble de mesure nulle :

Page 4390, dans la première formule, *au lieu de*

$$a_n = \frac{n}{n!}\left(= \frac{1}{n!} - \frac{1}{(n+1)!}\right),$$

lire

$$a_n = \frac{n}{(n+1)!}\left(= \frac{1}{n!} - \frac{1}{(n+1)!}\right).$$



MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'unicité du champ des contraintes, lors de l'équilibre limite, dans un milieu rigide plastique obéissant au critère de la cission maximale.* Note (*) de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Alfred Caquot.

On démontre, pour un milieu obéissant au critère de la cission maximale (Tresca), l'unicité du régime d'écoulement et l'unicité des contraintes dans le domaine déformé, sous réserve (en ce qui concerne l'unicité des contraintes) que les lignes isostatiques tangentes à la contrainte principale intermédiaire ne soient pas des droites.

On désigne par $\sigma_1 \geqq \sigma_2 \geqq \sigma_3$ les contraintes principales en un point, par v_1, v_2, v_3 les vitesses de dilatation principales, dont les directions coïncident avec celles de $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, le milieu rigide plastique étant supposé isotrope. Dans les régions qui se déforment, on a $\sigma_1 - \sigma_3 = 2K$ (critère de Tresca) et deux types d'écoulement sont possibles :

a. si σ_2 diffère de σ_1 et σ_3 :

$$v_1 = \lambda, \qquad v_2 = 0, \qquad v_3 = -\lambda \qquad (\lambda > 0 \text{ arbitraire});$$

b. si σ_2 coïncide avec l'une des contraintes extrêmes, par exemple σ_3 :

$$v_1 = \lambda + \mu, \qquad v_2 = -\mu, \qquad v_3 = -\lambda \qquad (\lambda, \mu > 0 \text{ arbitraires}).$$

On sait que, pour des données à la limite bien précisées et cohérentes, le champ des vitesses à l'intérieur du milieu peut ne pas être déterminé d'une manière unique ([1]). On va montrer que, sous certaines réserves, le champ des contraintes est déterminé d'une manière unique dans la région R formée par la réunion des domaines déformés des divers champs de vitesse. Ce résultat étend au critère de Tresca une propriété démontrée par R. Hill ([2]) dans le cas du critère de von Misès.

Soit $\boldsymbol{\sigma}$ un tenseur de contraintes associé au tenseur vitesse de déformation $\mathbf{v}$, $\boldsymbol{\sigma}^*$ un autre tenseur de contraintes ne violant pas le critère. On a l'inégalité dite du travail maximal :

$$(1) \qquad (\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}^*) . \mathbf{v} = 0.$$

L'égalité ne peut avoir lieu que si :

1° les directions principales de $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\sigma}^*$ coïncident;

2° les points représentatifs de $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\sigma}^*$ dans l'espace des contraintes principales sont sur une même face du prisme hexagonal qui représente le critère dans le cas *a* dit régime de face, sur une même arête de ce prisme dans le cas *b* dit régime d'arête.

Supposons que pour les données à la frontière, dans un problème d'équilibre limite d'un domaine V, il existe deux solutions $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}(x)$, $\mathbf{v}^{(1)}(x)$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}(x)$, $\mathbf{v}^{(2)}(x)$, x désignant l'ensemble des trois coordonnées d'un point. L'application de l'inégalité (1), d'abord à $\mathbf{v}^{(1)}$, puis à $\mathbf{v}^{(2)}$, donne, par

différence :

$$(\boldsymbol{\sigma}^{(1)} - \boldsymbol{\sigma}^{(2)})(\mathbf{v}^{(1)} - \mathbf{v}^{(2)}) \geqq 0. \tag{2}$$

Mais le théorème des travaux virtuels donne

$$\int_V (\boldsymbol{\sigma}^{(1)} - \boldsymbol{\sigma}^{(2)})(\mathbf{v}^{(1)} - \mathbf{v}^{(2)})\, dV = 0.$$

L'égalité à zéro est donc seule possible dans (2) et elle exige que les conditions 1° et 2° ci-dessus soient réalisées si $\mathbf{v}^{(1)} - \mathbf{v}^{(2)} \neq 0$. Il y a donc unicité des directions principales et unicité du régime d'écoulement en tout point de la région R.

a. Dans le cas d'un régime d'arête, on peut alors poser

$$\sigma_{ij}^{(1)} - \sigma_{ij}^{(2)} = p\,\partial_{ij} \qquad (\partial_{ij}, \text{ matrice unité}).$$

Les équations d'équilibre, vérifiées par $\sigma_{ij}^{(1)}(x)$ et $\sigma_{ij}^{(2)}(x)$, le sont aussi par $p(x)\,\partial_{ij}$. Donc $p(x) = \text{Cte}$. Cette constante est nulle pourvu que la contrainte normale sur la surface limite soit donnée en un point au moins de celle-ci. Donc, sous cette réserve, la distribution des contraintes est unique.

b. Dans le cas d'un régime de face, on peut poser

$$\sigma_{ij}^{(1)} - \sigma_{ij}^{(2)} = p\,\delta_{ij} + q\beta_i\beta_j,$$

$\vec{\beta}$ étant le vecteur unitaire de la direction σ_2.

Les équations d'équilibre donnent

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} + \beta_i \frac{\partial (q\beta_j)}{\partial x_j} + q\beta_j \frac{\partial \beta_i}{\partial x_j} = 0. \tag{3}$$

En multipliant par β_i et sommant pour $i = 1, 2, 3$, il vient, en tenant compte de l'égalité $\beta_i\beta_i = 1$:

$$\beta_i \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial (q\beta_j)}{\partial x_j} = 0, \tag{4}$$

d'où, reportant dans (3) :

$$q\beta_j \frac{\partial \beta_i}{\partial x_j} = 0. \tag{5}$$

Si $\beta_j(\partial\beta_i/\partial x_j) \neq 0$, (5) entraîne $q = 0$ et l'on est ramené au cas *a*.

Si $\beta_j(\partial\beta_i/\partial x_j) = 0$, $\forall_i$, désignons par I_k les courbes isostatiques tangentes à $\sigma_k (k = 1, 2, 3)$. Le long d'une I_2, on a

$$d\beta_i = \frac{\partial \beta_i}{\partial x_j} dx_j = \frac{\partial \beta_i}{\partial x_j} \beta_j\, ds = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \vec{\beta} = \text{Cte}.$$

Les I_2 sont donc des droites D, ce qui est un cas exceptionnel. De plus, l'équation (3) s'écrit

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} + \beta_i \operatorname{div}(\vec{q\beta}) = 0. \tag{6}$$

Si p n'est pas identiquement nul, les droites D sont normales à des surfaces $S_2 (p = \text{Cte})$ qui contiennent alors les courbes I_1 et les courbes I_3. Mais ces surfaces S_2 ne doivent couper la surface limite S en aucun point où une composante dans S_2 de la contrainte sur S soit donnée, sinon on aurait dans une S_2 : $p = \text{Cte} = 0$, d'où $p \equiv 0$. Ce cas est donc tout à fait exceptionnel.

Si $p \equiv 0$, il y a unicité pour σ_1 et σ_3. L'équation (6) se réduit à $\operatorname{div}\left(q\vec{\beta}\right) = 0$. Si les droites D rencontrent la surface limite S en des points où la composante suivant D de la contrainte sur S est donnée, on en déduit $q \equiv 0$ et l'on retrouve l'unicité des contraintes. Mais le cas contraire peut se présenter. Un exemple en est fourni par les équilibres de déformation plane. Les droites D sont les perpendiculaires au plan $y = 0$ dans lequel s'effectue la déformation. La contrainte σ_2 perpendiculaire à ce plan est indéterminée puisque, quelle que soit sa valeur entre σ_3 et σ_1, la condition de dilatation nulle suivant Oy est vérifiée.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) *Voir* par exemple : J. MANDEL, *Séminaire de Plasticité*, S. D. I. T., 1962, p. 93.

(2) R. HILL *in* G. I. TAYLOR, Anniversary volume : *Surveys in Mechanics*, 1956, p. 36.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

ÉLASTICITÉ. — *Le problème de Cauchy pour le demi-plan élastique.* Note (*) de M. **Lazare Dragos**, transmise par M. Henri Villat.

1. Dans cette Note nous allons considérer le problème de Cauchy pour le demi-plan élastique $\Omega : 0 \leq x < \infty, -\infty < y < \infty$, homogène et isotrope, sollicité sur la frontière $x = 0$ par un système de forces :

$$(1) \quad \sigma_{11}(t, 0, y) = \frac{\partial u_1}{\partial x}\bigg|_{x=0} = -p(t, y), \qquad 2\sigma_{12}(t, 0, y) = \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}\right)_{x=0} = \mathrm{T}(t, y)$$

et, sous les conditions initiales suivantes :

$$(2) \qquad \mathbf{u}\bigg|_{t=0} = \mathbf{0}, \qquad \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\bigg|_{t=0} = \mathbf{F}(x, y), \qquad x, y \in \Omega.$$

Les fonctions $p(t, y)$, $\mathrm{T}(t, y)$, $\mathrm{F}(x, y)$ sont supposées sommables et de carré sommable sur le domaine de définition. Évidemment, les données initiales doivent être telles, que sur la frontière $x = 0$, (2) soit compatible avec (1) au moment initial. Le même problème sans les conditions initiales (2) a été résolu dans [(1), (2)].

Dans le domaine Ω il faut que nous ayons

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = b^2 \Delta \mathbf{u} + (a^2 - b^2) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u}, \qquad a^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho}, \qquad b^2 = \frac{\mu}{\rho},$$

avec les notations usuelles. En appliquant à (3) l'opérateur *div* nous obtenons $\mathrm{L}_1[\theta] = 0$, $\theta = \operatorname{div} \mathbf{u}$. En appliquant ensuite l'opérateur L_1 nous obtenons

$$(4) \quad \mathrm{L}_1 \mathrm{L}_2[\mathbf{u}] = 0, \qquad \mathrm{L}_1 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - a^2 \Delta, \qquad \mathrm{L}_2 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - b^2 \Delta, \qquad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

L'équation (4) est évidemment de type hyperbolique et pour cette équation le problème de Cauchy est correctement posé (sa solution est unique et elle dépend continuement des données initiales) (3).

2. En tenant compte du fait que les déplacements et les tensions dans le milieu élastique doivent tendre vers zéro lorsque $x \to \infty$, nous allons chercher à représenter la solution de l'équation (4) par une superposition d'ondes simples de la forme $e^{-cx + i\lambda y} \sin st$. En posant

$$(5) \qquad a\alpha = \sqrt{a^2 \lambda^2 - s^2}, \qquad b\beta = \sqrt{b^2 \lambda^2 - s^2}$$

nous pouvons représenter la solution générale de l'équation (4) sous la forme

$$(6) \qquad \mathbf{u}(t, x, y) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} [\mathbf{A}(s, \lambda)\, e^{-\alpha x} + \mathbf{B}(s, y)\, e^{-\beta x}]\, e^{i\lambda y} \frac{\sin st}{s}\, ds\, dy.$$

Les vecteurs **A**, **B** sont pour le moment arbitraires, la seule restriction qu'on leur impose étant qu'ils soient sommables de sorte que l'intégrale (6) soit convergente. Ils seront déterminés à partir des conditions (1) et (2).

En imposant les conditions (1) et en intervertissant les intégrales du type de Fourier qui y interviennent, on aura

$$(7)\quad \begin{cases} \alpha A_1+\beta B_1=\dfrac{s}{\pi^2}\displaystyle\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} p(t, y)\, e^{-i\lambda y} \sin st\, dt\, dy = s\,X(s, \lambda), \\ i\lambda(A_1+B_1)-(\alpha A_2+\beta B_2)=\dfrac{s}{\pi^2}\displaystyle\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} T(t, y)\, e^{-i\lambda y} \sin st\, dt\, dy = s\,Y(s, \lambda). \end{cases}$$

En imposant les conditions initiales (2), nous aurons

$$(8)\quad \int_0^{\infty}(\mathbf{A}\, e^{-\alpha x}+\mathbf{B}\, e^{-\beta x})\, ds=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}(x, y)\, e^{-i\lambda y}\, dy=\mathbf{Z}(x, \lambda).$$

De (7) on déterminera A_1 et A_2. En projetant l'équation (8) sur l'axe Ox et en tenant compte de A_1, nous obtenons

$$(9)\quad \int_0^{\infty} K(x, s)\, B_1(s)\, ds = Z_1(x),$$

$$(10)\quad K(x, s) = -\frac{\beta}{\alpha} e^{-\alpha x}+e^{-\beta x},$$

$$(11)\quad \mathfrak{Z}_1 = Z_1 - \int_0^{\infty} \frac{s}{\alpha} X e^{-\alpha x}\, ds.$$

Le noyau $K(x, s)$ est borné, c'est ce qu'on peut facilement constater en vertu de (5), et B_1 a été supposé sommable. L'intégrale (9) a donc un sens. De plus, l'intégrale qui intervient dans l'expression de $\mathfrak{Z}_1$ est convergente si l'on tient compte du critérium de Dirichlet [4], du fait que la fonction $(s/\alpha)\, e^{-\alpha x}$ est bornée et du fait que X représente une intégrale du type de Fourier (7), et qu'en vertu du théorème de Lebesgue [5] elle tend vers zéro lorsque s tend vers l'infini. $\mathfrak{Z}_1(x)$ a donc également un sens. L'équation intégrale de la première espèce (9) déterminera la fonction $B_1(s)$. Ici λ est un paramètre que nous n'avons pas encore transcrit.

Pour déterminer $B_2(s)$ nous allons projeter (8) sur l'axe Oy, en tenant compte de l'expression de A_2, déduite de (7), ainsi que du fait que B_1 se détermine à partir de (9). Nous allons obtenir en définitive l'équation intégrale suivante :

$$(11)\quad \int_0^{\infty} K(x, s)\, B_2(s)\, ds = \mathfrak{Z}_2(x),$$

avec

$$(12)\quad \mathfrak{Z}_2 = Z_2 - \int_0^{\infty}\left(\frac{i\lambda s}{\alpha^2} X - \frac{s}{\alpha} Y\right) e^{-\alpha x}\, ds - \int_0^{\infty} \frac{i\lambda}{\alpha}\left(1-\frac{\beta}{\alpha}\right) B_1(s)\, e^{-\alpha x}\, ds.$$

Cette équation est du même type que (9). Le noyau est donné par (10).

Remarque. — Pour les applications pratiques l'équation (9) peut être résolue par des méthodes approximatives, en tenant compte de ce que la solution du problème de Cauchy dépend de façon continue des données initiales.

3. En développant la fonction exponentielle (10) en série de Taylor, le noyau $K(x, s)$ peut être écrit :

$$(13)\quad K(x, s)=\sum_{n=0}^{\infty} k_n(s)\frac{(x-x_0)^n}{n!},\qquad k_n(s)=\frac{(-1)^n}{\alpha}(\alpha\beta^n e^{-\beta x_0}-\beta\alpha^n e^{-\alpha x_0}).$$

D'autre part, nous allons également développer en série de Taylor, au point x_0 la fonction $Z_1(x)$. En faisant les substitutions correspondantes dans (9) et en tenant compte du théorème de Lebesgue ([6]) (les fonctions $f_n=\sum_{j=1}^{n} B_1(s)\,k_j(s)\,[(x-x_0)^j/j!]$ sont sommables) il en résulte, par identifications

$$(14)\qquad \int_0^{\infty} B_1(s)\,k_m(s)\,ds=Z_1^{(m)}(x_0)\qquad (m=0, 1, 2, \ldots).$$

En tenant compte du fait que dans l'intervalle $(0, \infty)$ les polynomes de Laguerre orthonormés φ_n constituent un système fermé ([7]), nous allons chercher la solution de l'équation (9) sous la forme

$$(15)\qquad B_1(s)=\sum_{n=0}^{\infty} b_n w(s)\,\varphi_n(s),\qquad \varphi_n(s)=\frac{1}{n!}e^{\frac{s}{2}}\frac{d^n}{ds^n}(s^n e^{-s}),$$

$w(s)$ étant une fonction arbitraire qui sera utilisée pour améliorer la convergence. Le système (14) se réduit au système linéaire infini, d'équations algébriques

$$(16)\qquad \sum_{n=0}^{\infty} A_{nm} b_n=Z_1^{(m)}(x_0),\qquad A_{nm}=\int_0^{\infty} k_m(s)\,\varphi_n(s)\,w(s)\,ds$$

qui déterminera les coefficients b_n de l'expression de la solution (1^0).

Remarquons que les A_{nm} sont les coefficients du développement d'après les polynomes de Laguerre de la fonction $k_m(s)\,w(s)$. La condition de fermeture du système de Laguerre nous fournit

$$(17)\qquad \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} b_n^2=\int_0^{\infty}\left[\frac{B_1(s)}{w(s)}\right]^2 ds=\text{conv};\qquad \sum_{n=0}^{\infty} A_{nm}^2=\int_0^{\infty} w^2(s)\,k_m^2(s)\,ds \quad (m=0, 1, 2, \ldots),\right.$$

relations utiles pour l'étude du système (16). Ce problème fera l'objet d'un autre travail.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) I. Sneddon, *Fourier Transforms*, New-York, Toronto, Londres, 1951, § 50.2.

([2]) J. N. Sneddon et D. S. Berry, *Handbuch der Physik*, VI, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958, § 77.

([3]) R. Courant et D. Hilbert, *Methods of Math. Phys.*, II, New-York, Londres, 1962, Chap. III, § 5.3.

([4]) G. M. Fihtenholtz, *Cours de calcul differentiel et intégral* (en russe), Fizmatghiz, Moscou, § 476.

([5]) L. Schwartz, *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*, Herman, Paris, 1961, p. 200-202 et 222.

([6]) F. Riesz et B. Sz.Nagy, *Leçons d'analyse fonctionnelle*, Budapest, 1953, §19.

([7]) R. Courant et D. Hilbert, *Methods of Math. Phys.*, I, Berlin, 1931, § 9.5.6.

(*Faculté des Sciences, Bucarest, Roumanie.*)

VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE. — *Sur deux expressions, analogues à la formule de Clapeyron, donnant l'énergie libre et la puissance dissipée pour un corps viscoélastique.* Note (*) de M. **Louis Brun**, présentée par M. Albert Caquot.

On sépare les énergies élastique et dissipée en appliquant le principe des travaux virtuels aux champs de contraintes et de déformations réels convenablement associés dans le temps.

A. $\mathcal{C}$ représente la classe des fonctions $f(u)$ localement à variation bornée sur $[0, \infty[$, nulles en $u = 0^-$, à nombre fini de discontinuités sur tout segment.

Si l'on note

$$\int_{0-}^{t} f(u)\,du - \int_{t}^{2t+} f(u)\,du = \int_{t} f(u)\,du$$

on démontre, en intégrant par parties l'intégrale de 0^- à t, que, en un point t de continuité de $x(u)$:

$$(a) \qquad \int_{t} x(2t-u)\,dx(u) \equiv x^2(t), \qquad \forall x \in \mathcal{C},$$

où le premier membre est une intégrale de Stieltjes.

On vérifie également que

$$(b) \qquad \int_{t} y(2t-u)\,y(u)\,du \equiv 0,$$

résultat valable si $y \in \mathcal{C}$ et plus généralement si

$$(\star) \qquad y(t) = x(t) + \sum_{i} \alpha_i \delta(t - a_i), \qquad x \in \mathcal{C}$$

(α_i, a_i, constantes; δ, fonction de Dirac).

Enfin, soit $G(t)$ une matrice $n \times n$ symétrique ($G_{ij} = G_{ji}$) continue, $\forall t > 0$, $\vec{x}$ et $\vec{y}$ deux fonctions vectorielles à n lignes localement à variation bornée. Si

$$y_i(t) = \int_{0-}^{t} G_{ij}(t-u)\,dx_j(u) \qquad \text{(convention d'Einstein)},$$

alors

$$(c) \qquad \int_{t} y_i(2t-u)\,dx_i(u) \equiv \int_{0-}^{t}\int_{0-}^{t} G_{ij}(2t-u-v)\,dx_i(u)\,dx_j(v).$$

Les systèmes considérés, sans masse, sont exempts de contrainte et au repos pour $t < 0$. $\dot{x}(\ )$ désigne la dérivée au sens des distributions de $x(\ )$ par rapport à l'argument ( ).

Ainsi :

$$dx(u) = \dot{x}(u)\,du \qquad \text{et} \qquad \dot{x}(2t-u) = -\frac{d}{du}x(2t-u).$$

B. Soit un assemblage quelconque de ressorts et amortisseurs linéaires. On peut toujours le décrire comme un réseau à N nœuds $\mathcal{N}_i$ tel que pour tout i, j $\mathcal{N}_i$ et $\mathcal{N}_j$ soient reliés par un ressort (Cte E_{ij}) et un amortisseur (Cte η_{ij}) en parallèle. En effet cette description englobe pour $\eta_{ij} = 0$ (ou $E_{ij} = 0$) les cas du ressort (ou de l'amortisseur) unique.

$n \leq N$ forces $\vec{Q}_i(t)$ — i de 1 à n pour fixer les idées — s'exercent en $\mathcal{N}_i$. $\vec{q}_i$ est le déplacement de $\mathcal{N}_i$ à partir du repos. On suppose $\forall i, j$ les directions $\mathcal{N}_i\mathcal{N}_j$ (vecteur unitaire $\vec{\alpha}_{ij}$) sensiblement invariables au cours de la déformation.

Les équations de l'équilibre sont à l'instant t :

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} \sum_{j=1}^{n} E_{ij}\left[(\vec{q}_j - \vec{q}_i).\vec{\alpha}_{ij}\right].\vec{\alpha}_{ij} + \eta_{ij}\left[(\dot{\vec{q}}_j - \dot{\vec{q}}_i).\vec{\alpha}_{ij}\right].\vec{\alpha}_{ij} &= -\vec{Q}_i \qquad (i = 1, \ldots, n), \\ &= \vec{0} \qquad (i > n). \end{aligned} \right.$$

Supposons $\vec{Q}_i \in \mathcal{C}$, $\forall i$. Alors $\vec{q}_j \in \mathcal{C}$, $\forall j$.

Des opérations évidentes sur (1) conduisent à

$$(2)\quad \sum_{i<j} E_{ij} \int_t \varepsilon_{ij}(2t-u)\,\dot{\varepsilon}_{ij}(u)\,du + \sum_{i<j} \eta_{ij} \int_t \dot{\varepsilon}_{ij}(2t-u)\,\dot{\varepsilon}_{ij}(u)\,du = \sum_{i=1}^{n} \int_t \vec{Q}_i(2t-u)\,\dot{\vec{q}}_i(u)\,du,$$

avec

$$\varepsilon_{ij} = (\vec{q}_j - \vec{q}_i).\vec{\alpha}_{ij} \qquad \text{(sans sommation)}.$$

Posons

$$W(t) = \frac{1}{2}\sum_{i<j} E_{ij}\,\varepsilon_{ij}^2(t),$$

énergie élastique ou énergie libre globale du système,

$$2D(t) = \sum_{i<j} E_{ij}\,\dot{\varepsilon}_{ij}^2(t)$$

puissance dissipée globale.

$$\forall i, j, \quad \varepsilon_{ij} \in \mathcal{C}, \qquad \text{et si } \eta_{ij} \neq 0 : \ \dot{\varepsilon}_{ij} \in \mathcal{C}.$$

(*a*) et (*b*) s'appliquent donc au premier membre de (2), d'où

$$(3)\quad 2W(t) = \sum_{i=1}^{n} \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \vec{Q}_i(2t-u)\,\dot{\vec{q}}_i(u)\,du.$$

Les calculs précédents restent valables pour le système d'équations déduites de (1) par dérivation. $\dot{\varepsilon}_{ij}$ étant de la classe $\mathcal{C}$ si $\eta_{ij} \neq 0$, et plus généralement de la forme (★) on en déduit

$$(4) \qquad 2\,\mathrm{D}(t) = \sum_{i=1}^{n} \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \dot{\vec{\mathrm{Q}}}_i(2t-u)\, \dot{\vec{q}}_i(u)\, du.$$

(3) et (4) généralisent les formules établies en ([1]) pour un assemblage de ressorts et amortisseurs à comportement moyen local isotrope.

C. Soit un solide viscoélastique linéaire. On appelle $w(t)$ et $2d(t)$ le potentiel élastique et la puissance dissipée spécifique, $\mathrm{W}(t)$ et $2\mathrm{D}(t)$ les grandeurs globales correspondantes, ε_{ij} et σ_{ij} les tenseurs des déformations et contraintes, $\mathrm{G}_{ij,hk}(t)$ le tenseur des modules de relaxation éventuellement fonction du point. Alors [*cf.* ([2]), p. 304] :

$$2\,w(t) = \int_{0-}^{t}\int_{0-}^{t} \mathrm{G}_{ij,hk}(2t-u-v)\, d\varepsilon_{ij}(u)\, d\varepsilon_{hk}(v)$$

ou, compte tenu de (*c*) :

$$(5) \qquad 2\,w(t) = \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \sigma_{ij}(2t-u)\, \dot{\varepsilon}_{ij}(u)\, du.$$

On verrait de même que

$$2\,d(t) = \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \dot{\sigma}_{ij}(2t-u)\, \dot{\varepsilon}_{ij}(u)\, du.$$

Par suite, en appliquant le principe des travaux virtuels :

$$(6) \qquad 2\,\mathrm{W}(t) = \sum \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \vec{\mathrm{Q}}(2t-u)\, \dot{\vec{q}}(u)\, du,$$

$$(7) \qquad 2\,\mathrm{D}(t) = \sum \int_{0-}^{t} - \int_{t}^{2t+} \dot{\vec{\mathrm{Q}}}(2-u)\, \dot{\vec{q}}(u)\, du,$$

où la sommation est étendue aux forces de masse et de surface $\vec{\mathrm{Q}}$.

(6) généralise la formule de Clapeyron du solide élastique : $1/2 \sum \vec{\mathrm{Q}}.\vec{q}$.

Applications. — 1° On impose pour partie des forces $\vec{\mathrm{Q}}_0\,\mathrm{Y}(t)$ (déformation différée), pour partie des déplacements $\vec{q}_0\,\mathrm{Y}(t)$ (relaxation). D'où

$$2\,\mathrm{W}(t) = \sum \vec{\mathrm{Q}}_0\left[2\vec{q}(t) - \vec{q}(2t)\right] + \sum \vec{q}_0.\vec{\mathrm{Q}}(2t),$$

$$2\,\mathrm{D}(t) = \sum \vec{\mathrm{Q}}_0 \dot{\vec{q}}(2t) - \sum \vec{q}_0.\dot{\vec{\mathrm{Q}}}(2t).$$

2° Excitation cyclique :

$$\vec{\mathrm{Q}} = \vec{\mathrm{Q}}_0 \cos(\omega t + \varphi),$$
$$\vec{q} = \vec{q}_0 \cos \omega t.$$

On trouve :

$$4W(t) = \vec{Q}_0 . \vec{q}_0 \cos\varphi (1 - \cos 2\omega t).$$

La valeur moyenne de W(t) au cours d'un cycle est

$$\frac{1}{4} \vec{Q}_0 . \vec{q}_0 \cos\varphi \qquad [cf. (^2), \text{p. } 330].$$

(*) Séance du 28 juin 1965.

(¹) D. R. BLAND, *The theory of linear visco-elasticity*, Pergamon Press, 1960.

(²) J. MANDEL, Annexes du *Cours de Mécanique* de l'École Polytechnique (1re division, 1964-1965).

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE. — *Propagation des ébranlements sinusoïdaux dans certains milieux viscoélastiques linéaires.* Note (*) de M. **Philippe Gatignol**, transmise par M. Paul Germain.

L'établissement d'une vibration sinusoïdale forcée dans un milieu viscoélastique linéaire met en jeu quatre vitesses : les vitesses du front d'onde et du maximum du précurseur; la vitesse de phase avec laquelle se propage la vibration; la vitesse avec laquelle l'amplitude de la vibration devient prépondérante. La méthode du col permet d'évaluer le précurseur loin de l'origine et de définir chacune de ces vitesses.

1. Les équations du milieu sont celles de la théorie classique de la viscoélasticité linéaire [(1), (2), (3)] :

$$\sigma_{ij} = 2\mu(t) \star \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t} + \left[k(t) - \frac{2}{3}\mu(t)\right] \star \frac{\partial \varepsilon_{KK}}{\partial t}\delta_{ij}, \tag{1}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}), \tag{2}$$

$$\sigma_{ij,j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \tag{3}$$

où σ_{ij} et ε_{ij} désignent les tenseurs des contraintes et des déformations, u_i les composantes du déplacement et l'étoile le produit de convolution par rapport à la variable t.

Nous utilisons la transformation de Laplace-Carson (4) :

$$f^*(p) = p\int_0^{+\infty} e^{-pt} f(t)\, dt \tag{4}$$

et nous définissons le milieu en supposant que les fonctions de relaxation $\mu(t)$ et $k(t)$ ont pour transformées :

$$\mu^*(p) = \frac{\mu_0 p^2 + 2\mu_1\omega_1 p + \mu_\infty \omega_0^2}{p^2 + 2\omega_1 p + \omega_0^2}, \qquad k^* = k_0, \tag{5}$$

où les six paramètres ω_0, ω_1, μ_0, μ_1, μ_∞, k_0, sont soumis à certaines inégalités qui seront précisées ultérieurement.

2. Le milieu occupe le demi-espace $x_1 > 0$ et se trouve dans l'état naturel aux instants négatifs. Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} u_1(0, x_2, x_3; t) = \begin{Bmatrix} \mathrm{U}\cos\omega t, \text{ problème (C)} \\ \mathrm{U}\sin\omega t, \text{ problème (S)} \end{Bmatrix} = \mathrm{U}\, e^{i\omega t}, \qquad \text{pour } t \geqq 0, \\ u_2(0, x_2, x_3; t) = 0, \qquad u_3(0, x_2, x_3; t) = 0. \end{cases} \tag{6}$$

On leur adjoint la condition d'atténuation pour $x_1 \to +\infty$. La pulsation forcée ω peut avoir des valeurs grandes et l'hypothèse quasistatique n'est pas envisagée ici.

La solution ne dépend que de x_1 et t; u_2 et u_3 sont identiquement nuls. Nous poserons

$$x_1 = x, \qquad u_1 = u.$$

La solution $u(x, t)$ doit satisfaire à l'équation des ondes planes longitudinales

$$(7)\qquad \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + 2\omega_1 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c_1^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + \omega_0^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c_\infty^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) = 0,$$

où l'on a posé

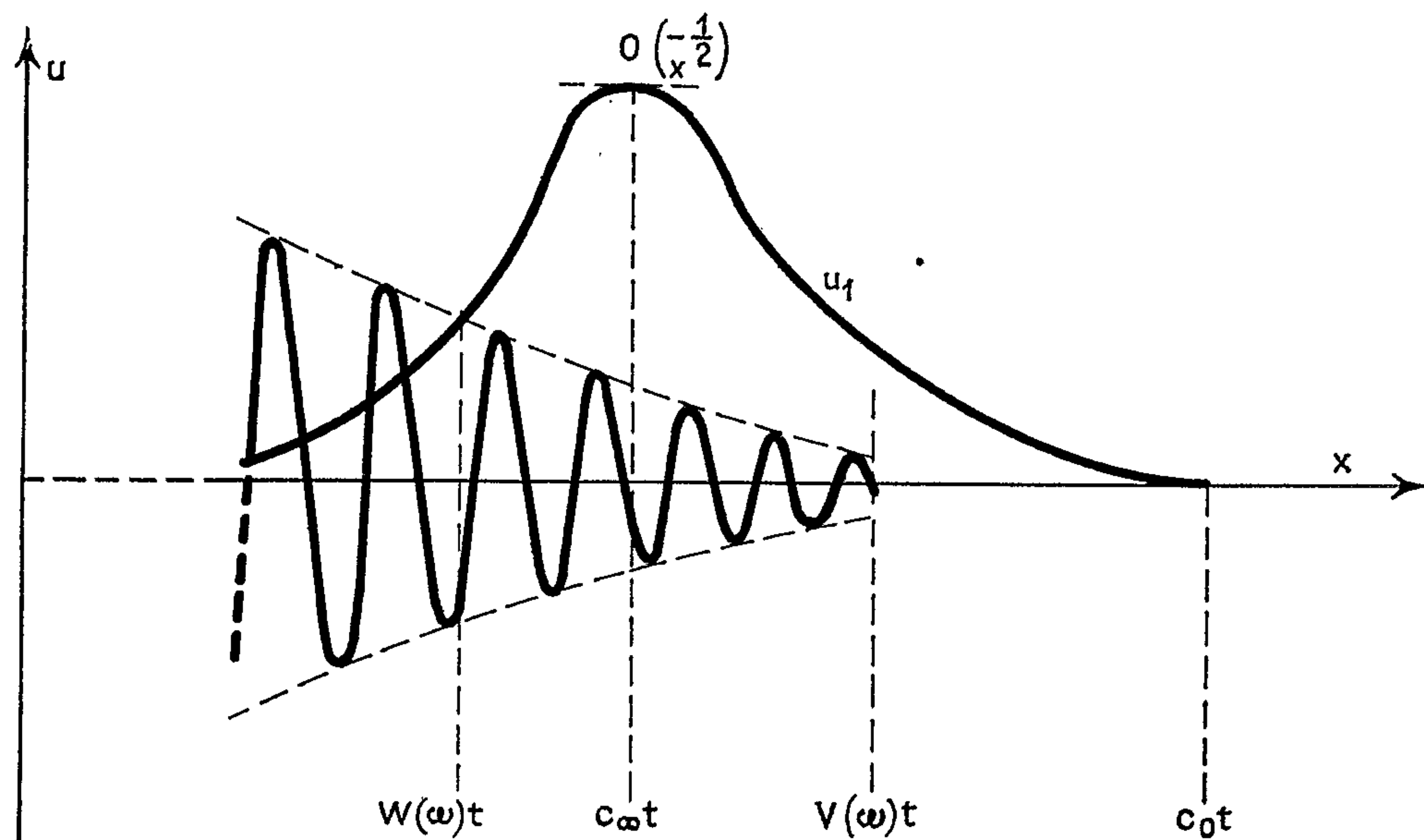
$$(8)\qquad c_i^2 = \frac{4\mu_i + 3k_0}{3\rho} \qquad (i = 0, 1, \infty).$$

La transformation (4) et son inverse ([1]), conduisent à la représentation intégrale suivante :

$$(9)\qquad u(x, t) = \frac{U}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{pt - n(p)x}}{p - i\omega}\,dp \qquad (a > 0 \text{ quelconque}),$$

$$(10)\qquad n(p) = p\left\{\frac{p^2 + 2\omega_1 p + \omega_0^2}{c_0^2 p^2 + 2c_1^2\omega_1 p + c_\infty^2\omega_0^2}\right\}_{(1)}^{\frac{1}{2}}.$$

La fonction $\mu(t)$ doit être monotone décroissante et sa valeur limite lorsque t tend vers $+\infty$ positive (nous envisageons un milieu de



Profil de l'onde pour t fixé (problème S).

type solide). Cette condition physique est équivalente aux inégalités :

$$(11)\qquad \frac{k_0}{\rho} < c_\infty^2, \qquad p_4 < p_1 < p_3 < 0, \qquad p_1 + p_2 < p_3 + p_4,$$

où $p_2 < p_1 < 0$ sont les zéros du numérateur dans (10) et p_3, p_4 ceux du dénominateur. L'indice (1) dans (10) indique qu'on choisit la détermination positive pour p réel positif, après avoir privé le plan complexe p des

coupures $[p_1, p_3]$ et $[p_2, p_4]$ sur l'axe réel négatif. Les inégalités (11) entraînent les suivantes :

$$(12) \qquad 0 < \omega_0 < \omega_1, \qquad 0 < \frac{k_0}{\rho} < c_\infty^2 < c_1^2 < c_0^2.$$

3. Une étude classique de la phase $[pt - n(p)x]$ pour les grandes valeurs de $|p|$ conduit à la détermination du front d'onde qui se propage avec la vitesse caractéristique c_0. Derrière ce front, on peut calculer le développement asymptotique de $u(x, t)$ en remplaçant le trajet d'intégration dans (9) par un cercle centré à l'origine et de rayon très grand ; on obtient

$$(13) \qquad u(x, t) = \mathrm{U}\, e^{-\frac{x}{c_0}\omega_1\left(1 - \frac{c_1^2}{c_0^2}\right)} \left\{ 1 + a_2 \frac{x^2}{c_0^2}\varepsilon + i\omega\frac{x}{c_0}\varepsilon + \mathrm{O}\left(\varepsilon^{\frac{3}{2}}\right) \right\},$$

avec

$$\varepsilon = \frac{c_0 t}{x} - 1 > 0, \qquad a_2 = \frac{1}{2}\left[\omega_1^2\left(1 - \frac{c_1^2}{c_0^2}\right)\left(1 + 3\frac{c_1^2}{c_0^2}\right) - \omega_0^2\left(1 - \frac{c_\infty^2}{c_0^2}\right)\right].$$

Dans le cas du problème (C), le front d'onde véhicule la discontinuité initiale de la donnée aux limites, le facteur d'amortissement logarithmique correspondant étant celui des ondes de fréquence infinie $\omega_1[1 - (c_1^2/c_0^2)]/c_0$.

4. La méthode du col [(5) à (8)], fournit la valeur asymptotique de $u(x, t)$ pour les grandes valeurs de x. Nous poserons

$$(14) \qquad pt - n(p)x = \frac{x}{c_0}\left[p\frac{c_0 t}{x} - c_0 n(p)\right] = \frac{x}{c_0}(\mathrm{X} + i\mathrm{Y}).$$

Lorsque $c_0 t/x$ est supérieur à 1, la fonction analytique $\mathrm{X} + i\mathrm{Y}$ de p possède un col γ sur la demi-droite réelle $[p_3, +\infty$; γ décroît de $+\infty$ à p_3 lorsque $c_0 t/x$ croît de 1 à $+\infty$.

Nous définirons par ailleurs le facteur d'amortissement logarithmique $\mathrm{K}(\omega)$ et la vitesse de phase $\mathrm{V}(\omega)$ de la vibration forcée en posant

$$(15) \qquad n(i\omega) = \mathrm{K}(\omega) + \frac{i\omega}{\mathrm{V}(\omega)}.$$

Pour les valeurs de x/t comprises entre $\mathrm{V}(\omega)$ et c_0, on peut remplacer le trajet d'intégration dans (9) par le contour fermé $(\mathcal{C})$: $\mathrm{Y} = 0$, qui passe par γ et contient à son intérieur les coupures et le pôle $i\omega$. Sur $(\mathcal{C})$, X a un maximum négatif ou exceptionnellement nul en γ : la contribution du col γ dans (9) fournit la valeur asymptotique de la solution

$$(16) \qquad u(x, t) \sim \mathrm{U}\sqrt{\frac{c_0}{2\pi x \mathrm{X}''(\gamma)}}\,\frac{e^{\frac{x}{c_0}\mathrm{X}(\gamma)}}{\gamma - i\omega}.$$

Lorsque x/t est inférieur à $\mathrm{V}(\omega)$, le pôle $i\omega$ se trouve à l'extérieur du contour $(\mathcal{C})$; le trajet d'intégration est alors constitué de $(\mathcal{C})$ et d'un petit cercle entourant le pôle $i\omega$. D'après la théorie des résidus, la solution s'écrit

$$(17) \qquad u(x, t) = \mathrm{U}\exp[i\omega t - n(i\omega)x] + u_1(x, t).$$

Le premier terme représente la vibration forcée et $u_1(x, t)$ le déplacement précurseur dont la valeur asymptotique pour x grand est encore donnée par (16). Lorsque x/t est égal à c_∞, le col γ passe par l'origine et $X(0)$ est nul : $u_1(x, t)$ passe par un maximum [pour le problème (S)] qui est de l'ordre de $x^{-1/2}$. Lorsque x/t est égal à une certaine vitesse $W(\omega)$ inférieure à c_∞, la ligne de niveau $X = X(\gamma)$ passe par le pôle $i\omega$.

On déduit de ces remarques la forme du profil d'onde : derrière le front d'onde animé de la vitesse caractéristique c_0, se propage le front de la vibration forcée avec la vitesse de phase $V(\omega)$; son amplitude est alors beaucoup plus faible que celle du précurseur dont le maximum progresse avec la vitesse c_∞. Lorsque x/t est inférieur à la vitesse $W(\omega)$, l'amplitude du précurseur est désormais négligeable vis-à-vis de celle de la vibration forcée; cette dernière décroît exponentiellement en x pour t fixé, mais est constante en t pour x fixé.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. M. Freudenthal et H. Geirenger, *Handbuch der Physik*, 6, 1958, p. 229.
(2) J. Mandel, *Cahier du Groupe français d'Études de Rhéologie*, 3, n° 4, 1958, p. 21.
(3) P. Germain, *Cours de Mécanique des Solides*, 1964, chap. IV.
(4) J. Mandel, *Cahier du Groupe français d'Études de Rhéologie*, 3, n° 4, 1958, p. 5.
(5) A. Erdelyi, *Asymptotic Expansions*, Dover, 1956, p. 39.
(6) H. Jeffreys, *Asymptotic Approximations*, Clarendon Press, Oxford, 1962, chap. 2.
(7) L. Brillouin, *Wave Propagation and Group Velocity*, Academic Press, 1960, chap. III.
(8) B. T. Chu, *Journal de Mécanique*, 1, n° 4, 1962, p. 439.

(*Mécanique théorique,*
Institut Henri Poincaré, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Effort de déblocage obtenu par voie hydrodynamique.* Note (*) de M. **Jacques Bonnin**, transmise par M. Léopold Escande.

Il est possible d'exercer une action mécanique permettant en particulier le déblocage de pièces montées à force, au moyen d'une injection d'huile sous pression entre ces pièces. Même si l'étanchéité n'est pas possible, il est facile, grâce à la viscosité de l'huile, d'obtenir des gradients de pressions dans l'écoulement, d'où l'effort de pression recherché.

Dans ce qui suit nous nous sommes attaché à établir le calcul exact de l'écoulement de l'huile dans un espace annulaire plan d'épaisseur uniforme, tel que celui représenté par la figure 1, tout d'abord lorsque cette épaisseur est invariable, puis lorsqu'elle augmente au cours du déblocage; nous avons pu établir alors la loi du mouvement et préciser les fonctions $\varphi(\alpha)$ et $\psi(\alpha)$ qui régissent les phénomènes, α étant le rapport des rayons extrêmes de l'espace considéré. Dans tous les cas, nous avons négligé dans l'écoulement les forces d'inertie devant celles dues à la viscosité.

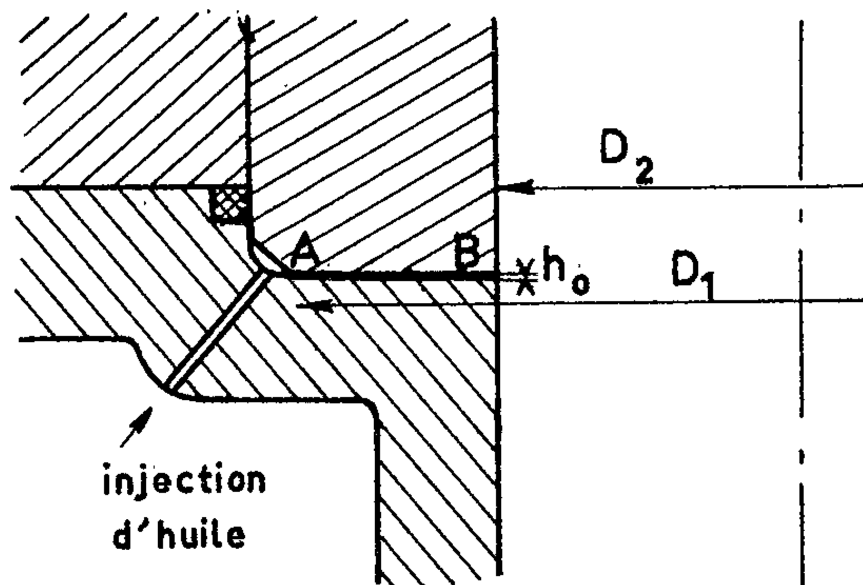


Fig. 1.

1. *Effort au repos.* — $V_m(r)$ étant la vitesse radiale au point de coordonnée polaire r, la conservation des volumes pour un fluide incompressible donne

$$V_m(r) = \frac{-q_0}{2\pi r h_0}, \tag{1}$$

q_0 étant le débit injecté, h_0 le jeu. D'où la loi de pression

$$\frac{dp}{dr} = \frac{6\mu q_0}{\pi r h_0^3} \tag{2}$$

qui s'intègre en donnant

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\log\frac{r_2}{r}}{\log\alpha} \tag{3}$$

où n'interviennent ni le jeu h_0 ni la viscosité.

Le débit a pour valeur

(4) $$q_0 = \frac{\pi h_0^3 p_0}{6\mu \log \alpha}.$$

L'intégration des efforts de pression donne la force cherchée

(5) $$F_0 = \frac{\pi p_0 r_2^2}{\log \alpha}\left(\alpha^2 \log \alpha - \frac{\alpha^2 - 1}{2}\right)$$

qu'il est intéressant de considérer comme le résultat d'une pression moyenne fictive

(6) $$p_m = p_0\, \varphi(\alpha),$$

où $\varphi(\alpha)$, qui ne dépend que de la géométrie du système, a pour valeur

(7) $$\varphi(\alpha) = 1 - \frac{1}{2 \log \alpha} + \frac{1}{\alpha^2 - 1};$$

pour $\alpha > 1$, ce coefficient varie entre 0,5 et 1. Ses variations sont représentées par la figure 2.

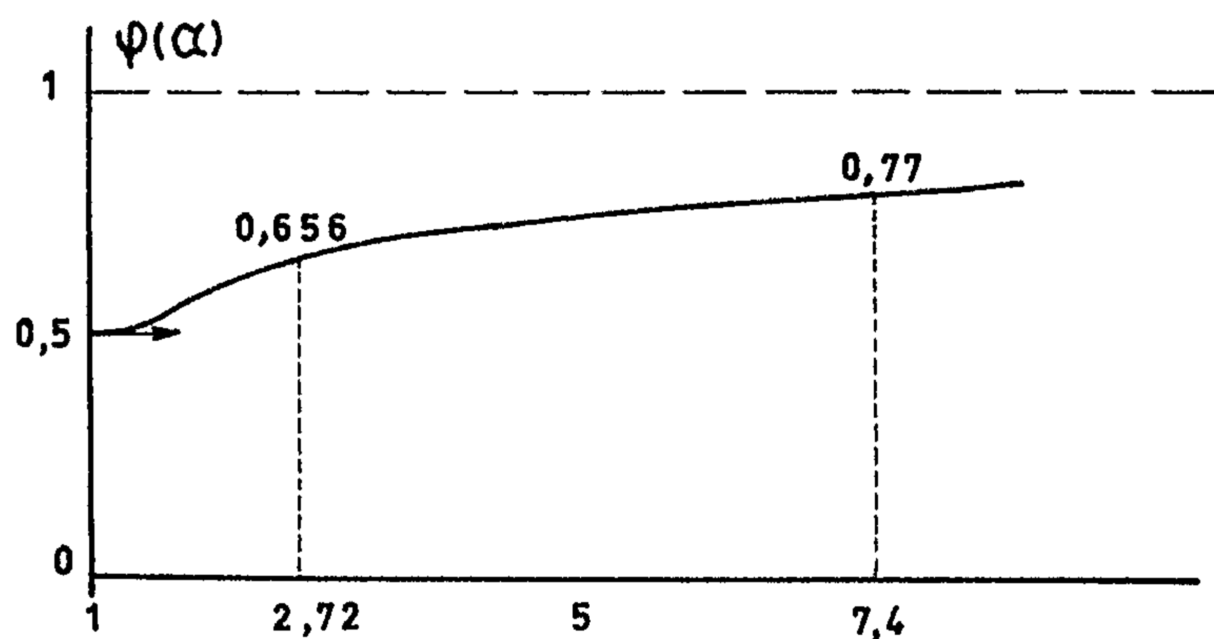


Fig. 2.

2. *Cinématique du déblocage.* — Le débit radial $q(r)$ varie avec le rayon

(8) $$\frac{\partial q}{\partial r} = 2\pi r \frac{dh}{dt},$$

d'où

(9) $$q(r) = q_2 + \pi (r^2 - r_2^2) \frac{dh}{dt}$$

qui donne une nouvelle loi de variation pour la pression

(10) $$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{6\mu}{\pi r h^3}\left[q_2 + \pi (r^2 - r_2^2) \frac{dh}{dt}\right],$$

soit en intégrant

(11) $$p = \frac{6\mu}{h^3}\left[\left(\frac{q_2}{\pi} - r_2^2 \frac{dh}{dt}\right) \log \frac{r}{r_2} + \frac{dh}{dt}\left(\frac{r^2 - r_2^2}{2}\right)\right].$$

D'où la nouvelle pression d'injection :

(12) $$p_1 = \frac{6\mu}{h^3}\left[\left(\frac{q_2}{\pi} - r_2^2\frac{dh}{dt}\right)\log\alpha + \frac{r_2^2}{2}(\alpha^2 - 1)\frac{dh}{dt}\right].$$

L'intégration des forces de pression donne l'effort

(13) $$F = F_0\frac{h_0^3}{h^3}\frac{q_2 - \pi r_2^2\dfrac{dh}{dt}}{q_0} + \frac{3\pi\mu}{2h^3}r_2^4(\alpha^2-1)^2\frac{dh}{dt}.$$

En égalant cet effort à celui trouvé en l'absence de mouvement, on obtient l'excès de pression nécessaire pour déplacer la pièce

(14) $$p_1 - p_0 = \frac{3\mu r_2^2}{h^3}\frac{dh}{dt}\psi(\alpha),$$

avec ici

(15) $$\psi(\alpha) = (\alpha^2 - 1)\left[1 - \frac{(\alpha^2-1)\log\alpha}{2\alpha^2\log\alpha - (\alpha^2 - 1)}\right].$$

Les variations de $\psi(\alpha)$ sont représentées par la figure 3.

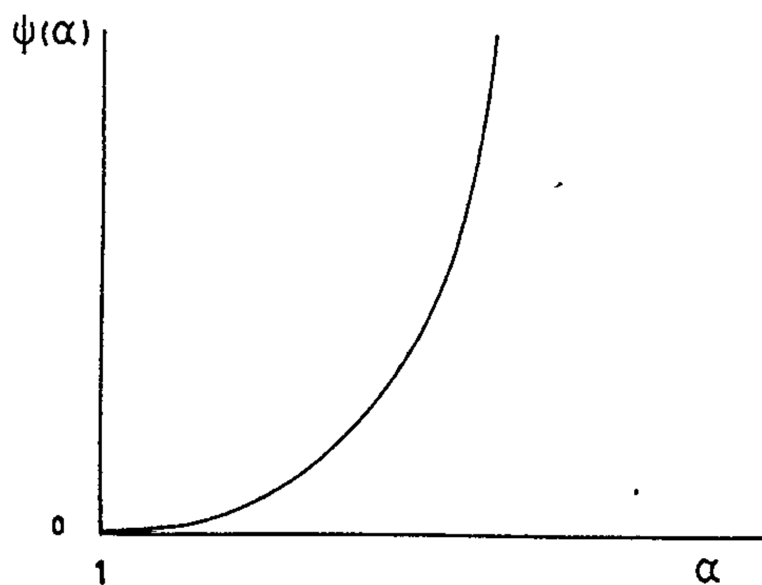


Fig. 3.

Pour des conditions géométriques et hydrodynamiques (pression et viscosité) fixes, l'équation du mouvement s'intègre et donne

(16) $$\frac{1}{h_0^2} - \frac{1}{h^2} = \frac{2}{3}\frac{p_1 - p_0}{\mu r_2^2\psi(\alpha)}(t - t_0).$$

Pour obtenir en un temps T un jeu h_1 grand devant h_0 il faudra un excès de pression

(17) $$p_1 - p_0 \simeq \frac{3\mu r_2^2\psi(\alpha)}{T h_0^2}.$$

3. *Débit et volume total à injecter.* — Compte tenu des résultats du paragraphe précédent, l'intégration de la relation (8) donne le débit d'injection q_1 :

(18) $$q_1 = r_2^2\frac{dh}{dt}\left[\pi\alpha^2 + \frac{\psi(\alpha)}{2\log\alpha}\frac{p_1}{p_1 - p_0} - \frac{\alpha^2 - 1}{2\log\alpha}\right]$$

qui, à pression constante, est proportionnel à dh/dt.

Jusqu'au jeu h_1 on consommera donc une valeur

$$V = r_2^2 (h_1 - h_0) \left[\pi\alpha^2 + \frac{\psi\alpha}{2\log\alpha} \frac{p_1}{p_1 - p_0} - \frac{\alpha^2 - 1}{2\log\alpha} \right] \tag{19}$$

qui est d'ailleurs une fonction linéaire croissante du temps T de déblocage

$$V = r_2^2 (h_1 - h_0) \left[\pi\alpha^2 + \frac{\psi(\alpha)}{2\log\alpha} + \frac{p_0 h_0^2 T}{3\mu r_2^2 \log\alpha} - \frac{\alpha^2 - 1}{2\log\alpha} \right]. \tag{20}$$

L'application numérique de ces formules montre qu'on peut obtenir des efforts très importants avec une consommation d'huile minime sous une pression modérée.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(27, *rue de Picardie, Paris,* 3e.)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Influence de l'irradiation par ultrasons sur la granulométrie et la plasticité de sols argileux.* Note (*) de M. **André Fagnoul**, présentée par M. Albert Caquot.

Depuis 1959, des recherches sont effectuées sur la séparation des sols en leurs particules élémentaires originelles par des traitements aux ultrasons. Ces recherches sont basées essentiellement sur les propriétés suivantes des ultrasons :

— production de tensions alternatives intenses de traction et de compression;

— directivité des oscillations mécaniques produites;

— existence de forces d'accélération considérables.

Diverses raisons (directivité des ondes, perte par absorption, rendement, etc.) ont conduit à choisir un générateur caractérisé par une fréquence de 20 à 22 kHz. Les émetteurs utilisés ont été successivement du type :

a. plaque circulaire occupant le centre de la cuve d'essai;

b. pointe de forme exponentielle;

c. *a* ou *b*, avec fractionnement;

d. mandrin tamiseur assurant d'une manière continue la séparation des agrégats et l'extraction des particules fines.

Cette évolution est due à la recherche du meilleur rendement possible (effet maximal, temps d'irradiation minimal).

Parallèlement aux essais granulométriques, des mesures de plasticité ont été effectuées; la teneur en fines et la plasticité augmentent d'une manière notable suite à l'irradiation. Des analyses minéralogiques qualitatives ont permis d'étudier le comportement des sols, notamment leur activité. Les quelques résultats donnés ci-après sont significatifs.

De cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les moyens mécaniques usuels sont insuffisants pour réaliser la séparation complète de certains sols en leurs particules élémentaires originelles. Cette séparation peut être obtenue en soumettant les matériaux à des traitements ultrasonores à basse fréquence; elle s'effectue sans rupture ou destruction propre des particules. Le système par mandrin tamiseur réalisant un fractionnement continu s'avère le plus efficace. Outre les géotechniciens, cette technique est susceptible d'intéresser divers chercheurs : géologues (étude des roches), paléontologistes (obtention de fossiles), etc.

2° L'augmentation de la teneur en fines des sols par irradiation par ultrasons entraîne un net accroissement de leur indice de plasticité, caractérisé essentiellement par une augmentation importante de la limite de liquidité, la limite de plasticité restant presque constante.

Sol.	État.	Pourcentage en poids de grains de dimensions inférieures à 2 μ.	Limite de liquidité.	Limite de plasticité.	Coefficient d'activité $\left(\frac{\text{I. P.}}{< 2\,\mu}\right)$.
Limon A.	Naturel	13	32	21	0,85
	Irradié (*a*), 24 h	21	36	21	0,71
Limon B.	Naturel	7	32	21	1,57
	Irradié (*d*), 5 h	25	53	20	1,32
Argile C.	Naturel	76	106	40	0,87
	Irradié (*a*), 24 h	87	114	39	0,86
Argile D.	Naturel	15	44	19	1,67
	Irradié (*d*), 5 h	48	59	22	0,77
Argile D (kaolinite, illite, chlorite).	Naturel	15	44	19	1,67
	Irradié (*a*), 24 h (solution aqueuse)	26	48	17	1,19
	Irradié (*a*), 24 h (à sec)	24	46	16	1,25
	Irradié (*a*), 24 h (solution aqueuse et 10 jours de repos)	24	47	15	1,33
	Irradié (*c*) 150 h	57	65	26	0,70
	Irradié (*d*) 5 h	48	59	22	0,77
	Irradié (*d*) 7 h	55	65	25	0,74

3° Les accroissements de la plasticité et de la teneur en argile (granulométrique) avec la dispersion sont tels que le coefficient d'activité (c'est-à-dire le rapport de l'indice de plasticité à la teneur en éléments de dimensions inférieures à 2 μ) décroît d'abord pour se maintenir ensuite à une valeur constante qui est l'activité réelle du sol, dont la cause déterminante est sa composition minéralogique.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(*Laboratoire de Mécanique des Sols, Université de Liège, 6, quai Banning, Liège, Belgique.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Propagation d'ondes dans un milieu aléatoire unidimensionnel.* Note (*) de M. **Uriel Frisch**, présentée par M. Paul Lévy.

On étudie l'équation stochastique régissant la propagation des ondes dans un milieu unidimensionnel d'indice fonction aléatoire gaussienne de la position. On montre que dans certaines conditions l'indice peut être traité comme une simple variable aléatoire.

1. Introduction. — Les équations aux dérivées partielles linéaires à coefficients aléatoires (appelées quelquefois équations stochastiques) sont étudiées depuis quelques années à l'aide d'une méthode de perturbation formelle [(1), (3), (4), (5)]. Cette méthode, inspirée de la théorie quantique des champs, est employée sans justification de la convergence des séries de perturbation et de l'uniformité des approximations faites. On étudie ici un modèle unidimensionnel possédant une solution exacte afin de pouvoir juger ultérieurement de la validité de la méthode de perturbation (2).

2. Équation stochastique. — L'équation à résoudre s'écrit

$$\frac{\partial Q(x, \omega)}{\partial x} = i\omega [1 + n(x)] Q(x, \omega) + \delta_x \tag{1}$$

avec la condition $Q(x, \omega) = 0$ pour $x < 0$. ω est réel; δ_x est la distribution de Dirac au point $x = 0$; $n(x)$ est une fonction aléatoire gaussienne de valeur moyenne nulle et de covariance $\langle n(x)\, n(x') \rangle = \varepsilon^2 \Gamma(x - x')$, ε^2 est un nombre positif; Γ est un noyau défini positif tel que $\Gamma(0) = 1$.

Le problème physique sous-jacent est le suivant : une source monochromatique de fréquence ω, placée au point $x = 0$, rayonne des ondes dans un milieu unidimensionnel aléatoire dont l'indice est $1 + n(x)$. On ne s'intéresse qu'à la propagation vers les $x > 0$ et l'on néglige les réflexions; ε^2 est une mesure de l'intensité relative des fluctuations d'indice. Dans les applications on pourra choisir comme covariance

$$\Gamma(x - x') = \exp\left(-\frac{|x - x'|}{L}\right), \tag{2}$$

L est alors la portée des corrélations d'indice.

3. Solution. — L'intégration de l'équation (1) conduit immédiatement à

$$Q(x, \omega) = Y(x)\, e^{i\omega x} \exp\left[i\omega \int_0^x n(y)\, dy\right], \tag{3}$$

$Y(x)$ désignant la fonction de Heaviside. $Q(x, \omega)$ est ainsi exprimée comme fonctionnelle de la fonction aléatoire $n(x)$. On peut alors déterminer les divers moments de $Q(x, \omega)$.

a. Valeur moyenne de Q (*amplitude moyenne*).

$$\langle Q(x,\omega)\rangle = Y(x)\, e^{i\omega x}\left\langle \exp\left[i\omega\int_0^x n(y)\,dy\right]\right\rangle. \tag{4}$$

Pour x fixé, $\int_0^x n(y)\,dy$ est une fonctionnelle linéaire de la fonction aléatoire gaussienne $n(x)$; c'est donc une variable aléatoire gaussienne centrée, qu'on note φ. $\langle e^{i\omega\varphi}\rangle$ est alors sa fonction caractéristique, et par suite

$$\langle e^{i\omega\varphi}\rangle = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\varphi^2\rangle\omega^2\right]. \tag{5}$$

Il reste à déterminer

$$\langle\varphi^2\rangle = \left\langle \int_0^x\int_0^x n(y)\,n(y')\,dy\,dy'\right\rangle = \varepsilon^2\int_0^x\int_0^x \Gamma(y-y')\,dy\,dy'. \tag{6}$$

b. Moments d'ordres plus élevés. — La méthode précédente se généralise en introduisant des fonctions caractéristiques de variables aléatoires vectorielles; il vient

$$\begin{aligned}&\langle Q(x_1,\omega_1)\ldots Q(x_n,\omega_n)\rangle \\ &\quad = Y(x_1)\ldots Y(x_n)\, e^{i\sum_{p=1}^{n}\omega_p x_p}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{n}A_{jk}(x_j,x_k)\,\omega_j\omega_k\right],\end{aligned} \tag{7}$$

avec

$$A_{jk}(x_j,x_k) = \varepsilon^2\int_0^{x_j}\int_0^{x_k}\Gamma(y-y')\,dy\,dy'. \tag{8}$$

4. Comportement asymptotique de l'amplitude moyenne. — En prenant la covariance Γ donnée par la formule (2) on trouve

$$\langle Q(x,\omega)\rangle = Y(x)\, e^{i\omega x}\exp\left[-\varepsilon^2\omega^2L^2\left(\frac{x}{L}+e^{-\frac{x}{L}}-1\right)\right]. \tag{9}$$

Il est intéressant de considérer deux cas extrêmes :

a. $\varepsilon^2\omega^2L^2 \ll 1$.

On peut alors utiliser la formule asymptotique ($x \to +\infty$)

$$\langle Q(x,\omega)\rangle = Y(x)\, e^{i\omega x}\exp[-\varepsilon^2\omega^2 L x] \tag{10}$$

qui est d'ailleurs en bon accord avec l'expression déduite de la méthode de perturbation à laquelle il est fait allusion au début de la Note.

b. $\varepsilon^2\omega^2L^2 \gg 1$.

On peut alors utiliser

$$\langle Q(x,\omega)\rangle = Y(x)\, e^{i\omega x}\exp\left[-\frac{\varepsilon^2\omega^2x^2}{2}\right] \tag{11}$$

qu'on ne peut pas déduire de la méthode de perturbation. Indiquons brièvement une méthode susceptible de s'appliquer directement à ce cas.

5. Solution approchée de l'équation (1) par un développement de Taylor aléatoire de l'indice. — Les équations à coefficients aléatoires plus générales que (1) ne possèdent pas de solution exacte connue lorsque les coefficients sont des fonctions aléatoires quelconques. Il peut être intéressant de les remplacer par des fonctions aléatoires plus simples obtenues en formant leur développement de Taylor au voisinage d'un point. Cherchons la condition de validité de cette méthode appliquée à l'équation (1). L'existence d'un développement de Taylor de $n(x)$ suppose Γ suffisamment dérivable [ce qui n'est pas le cas du Γ donné par la formule (2)]. On peut écrire, en se limitant au second ordre

$$n(x) = n(0) + x\,n'(0) + \frac{1}{2}x^2 n''(0). \tag{12}$$

Comme $n(x)$ est une fonction aléatoire gaussienne, les variables aléatoires $n(0)$, $n'(0)$ et $n''(0)$ forment une distribution gaussienne à trois variables. Cette distribution est caractérisée par ses moments d'ordre 2 tels que $\langle n(0)\,n'(0)\rangle$ qui se calculent facilement en fonction de Γ. L'amplitude moyenne correspondant à (12) s'écrit

$$\langle Q(x, \omega)\rangle = Y(x)\,e^{i\omega x} \exp\left[-\frac{\varepsilon^2\omega^2 x^2}{2}\left(1 + \frac{x^2}{12}\Gamma''(0) + \eta x^2\right)\right], \tag{13}$$

η tendant vers zéro en même temps que x.

On trouve que cette expression coïncide avec celle qu'on obtient en développant la deuxième exponentielle de la solution exacte au voisinage de $x = 0$. Lorsqu'on réalise la condition

$$\varepsilon^2\omega^2 \gg \Gamma''(0), \tag{14}$$

on peut même se contenter de remplacer la fonction aléatoire $n(x)$ par la variable aléatoire $n(0)$; il reste alors

$$\langle Q(x, \omega)\rangle = Y(x)\,e^{i\omega x} \exp\left[-\frac{\varepsilon^2\omega^2 x^2}{2}\right] \tag{15}$$

qui est identique à (11).

Cette méthode se généralise aux équations aux dérivées partielles hyperboliques à coefficients aléatoires lorsque la portée des corrélations est beaucoup plus grande que la longueur d'onde.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) R. C. Bourret, *Nuovo Cimento*, 26, n° 1, 1962, p. 1.

(2) U. Frisch, *Propagation and coupling of waves in a random medium*, Rapport de l'Institut d'Astrophysique, Paris, 1965.

(3) K. Furutsu, *J. Res. N. B. S.*, 67 D, n° 3, 1963, p. 303.

(4) J. B. Keller, *Proc. Symp. appl. Math.*, 16, 1964, p. 145, American Mathematical Society, Providence.

(5) V. I. Tatarskiĭ, *Sov. phys. J. E. T. P.*, 19, 1964, p. 946.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'extension du théorème de Nyquist aux systèmes à température négative.* Note (*) de M. **Guy Convert**, présentée par M. Maurice Ponte.

Les fluctuations d'un système à température négative sont encore données par le théorème de fluctuation-dissipation de Nyquist. La puissance transmise par ces fluctuations à un milieu dissipatif froid se confond avec l'émission spontanée ou le rayonnement d'accélération lorsque le système consiste en une assemblée d'oscillateurs quantiques ou classiques.

Un équilibre partiel à température négative est possible pour ceux des degrés de liberté d'un système dont l'énergie associée est finie [(1), (2)]. C'est le cas d'une assemblée d'oscillateurs anharmoniques chargés, couplés entre eux par un champ électromagnétique. Certaines propriétés thermodynamiques peuvent être étendues à ces systèmes à température négative, en particulier le théorème de Nyquist.

1. *Le théorème de Nyquist.* — *a.* Un système de température T, de conductance $\sigma(\omega)$ donne sous l'action d'une force $E = E_0 \cos \omega t$, une réponse linéaire $\mathrm{R}ei = \sigma E$ et absorbe une puissance moyenne $P = (\sigma E_0^2)/2$. Le théorème de Nyquist (3) montre que les fluctuations $\langle i^2 \rangle$ sont définies par :

$$\text{(1)} \qquad \langle i^2 \rangle = \frac{2\sigma}{\pi}\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\right], \qquad \langle i^2 \rangle = \int_0^{+\infty} \langle i^2 \rangle_\omega \, d\omega.$$

Ce résultat suppose un système caractérisé par une distribution de Gibbs, $f_n \sim e^{-\varepsilon_n/kT}$, sur une suite quasi continue d'états d'énergie ε_n, dont l'équilibre n'est pas perturbé par la force E. Son extension formelle à une distribution f_n plus générale est immédiate. i peut être exprimé en fonction du « déplacement » χ et de la « charge » e par $i = e\dot{\chi}$, d'éléments de matrice $e\dot{\chi}_{nm}$. La composante de fréquence ω des fluctuations est

$$\text{(2)} \qquad \langle \chi^2 \rangle_\omega = \sum_{n<m} [f_n + f_m] \, |\chi_{nm}|^2 \, \delta(\omega - \omega_{nm}).$$

et la puissance absorbée à la fréquence ω est, en approximation dipolaire :

$$\text{(3)} \qquad P = \frac{\pi e^2 E_0^2}{2\hbar} \sum_{n<m} [f_n - f_m] \, \omega_{nm} \, |\chi_{nm}|^2 \, \delta(\omega - \omega_{nm}).$$

Les expressions (2) et (3) conduisent à une relation de type (1) valable au voisinage de ω lorsque les répartitions f_n et f_m, sur l'ensemble des états n, m correspondant aux fréquences $\omega_{nm} = \hbar(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$ peu différentes de ω, sont liées par une relation $f_n/f_m = e^{-\hbar\omega/kT}$ où T, qui peut être négative, est une fonction de ω supposée lentement variable dans la zone de fréquence considérée.

b. Soit en particulier une assemblée d'oscillateurs non linéaires, peu couplés entre eux. Les fréquences $\omega_{nm} = \hbar(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$, où ε_n désigne maintenant les états d'énergie individuels, ne sont pas toutes égales et une inversion est possible pour certaines d'entre elles (soit $n = 1$ et 2) qu'on peut écrire sous la forme d'une distribution de Boltzman à température négative La conductance est

$$\sigma = -\sum_{\omega} \hbar^{-1} \pi e^2 |\chi_{12}|^2 \omega_{21} (N_2 - N_1)\, \delta(\omega - \omega_{21}), \qquad N_2 = N_1 e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}},$$

T_1, σ sont négatives si la population des états 1 et 2 est inversée et les fluctuations du courant $i = \sum_N e\dot{\chi}_N$ sont données par (1).

c. Ces résultats englobent le cas d'oscillateurs classiques anharmoniques, répartis uniformément en phase. La démonstration directe de la forme classique du théorème de Nyquist est d'ailleurs immédiate dans ce cas. Soit $\chi = \sum_s \chi_s e^{js\omega_1 t}$ le déplacement d'un oscillateur de fréquence ω_1 et d'énergie ε. ω_1 est une fonction $\omega_1 = \partial\varepsilon/\partial I$ de l'action $I = (2\pi)^{-1} \oint p\, dx$; la conductance et la température T, d'une assemblée de n oscillateurs de distribution $f(I)$, sont ([4]), au voisinage de l'harmonique $\omega_s = s\omega_1$,

$$\sigma = -\frac{\pi}{2} n e^2 \chi_s^2 \omega_s s \frac{\partial f}{\partial I} \left| \frac{\partial I}{\partial \omega_1} \right|, \qquad \frac{\partial f(I)}{\partial I} = -\frac{\omega_1}{kT} f(I), \tag{4}$$

négatives dans la région $\omega_1(I)$ où la population est inversée : $\partial f/\partial I > 0$. Les fluctuations de courant sont d'autre part données par la moyenne $ne^2 \int \chi_s^2 \omega_s^2 f(I)\, dI$.

2. *Puissance fournie par les fluctuations.* — *a*. Les fluctuations d'un système actif peuvent fournir de l'énergie. En grandeur et signe la composante de fréquence ω de la puissance maximale transférée de la conductance σ_1 à une conductance σ_2 est

$$P_\omega = \frac{2\sigma_1 \sigma_2}{\pi(\sigma_1 + \sigma_2)^2} [\Theta_1 - \Theta_2], \qquad \Theta = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \tag{5}$$

Θ, de même signe que T, est égale à 0 ou à $-\hbar\omega$ quand T tend vers ± 0. On note que le terme $(1/2)\, \hbar\omega$ de la formule de Nyquist disparaît. Les relations (2) et (3) montrent que ce terme caractérise les fluctuations du niveau d'énergie le plus bas; on ne peut tirer d'énergie des fluctuations du « niveau zéro ». La source σ_1 fournit de l'énergie à σ_2 en particulier, si $T_1 < 0$ et $T_2 > 0$: Les températures négatives sont plus « chaudes » que les températures positives ([1]). En fonction du coefficient de réflexion ρ, (5) prend la forme équivalente

$$P_\omega = \frac{[\Theta_1 - \Theta_2]}{2\pi} (1 - \rho), \qquad \rho = \left[\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}\right]^2. \tag{6}$$

Si $\sigma_1 \sigma_2 < 0$, la puissance réfléchie est supérieure à 1 et ρ représente le gain en puissance d'un amplificateur construit sur σ_1 et σ_2.

b. Le vide peut être considéré comme un milieu dissipatif de température nulle. Seules y subsistent les fluctuations du niveau zéro du champ électromagnétique. Un milieu de conductance en volume σ_1, petite devant $\varepsilon_0 \omega$, placé dans le vide, émet par unité de volume, dans une direction Z, une puissance

$$\frac{d\mathrm{P}_\omega(\mathrm{Z})}{d\mathrm{Z}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 c}\mathrm{P}_\omega(\mathrm{Z}) + \frac{2\Theta_1\sigma_1}{\pi\varepsilon_0 c}. \tag{7}$$

Pour une onde plane, en effet, l'admittance du vide est $\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0} = \varepsilon_0 c$; une tranche Z du milieu σ_1 présente un coefficient d'amplification G et émet, par ses fluctuations, une puissance

$$\mathrm{P}_\omega(\mathrm{Z}) = \frac{\Theta_1}{2\pi}(1-\mathrm{G}), \qquad \mathrm{G} = e^{\frac{\sigma}{\varepsilon_0 c}z}, \tag{6'}$$

résultat identique à (6). C'est l'expression de la puissance de bruit propre émise par un amplificateur ou un atténuateur de température $\mathrm{T}_1 \lessgtr 0$ et de gain $\mathrm{G} \gtrless 1$.

3. *Puissance fournie par les fluctuations et émission spontanée.* — *a*. L'émission spontanée est numériquement égale à l'émission induite par un champ E_s contenant un photon par mode. Un ensemble d'oscillateurs dont N_1 sont dans l'état fondamental, N_2 dans l'état excité émet sur p modes une puissance

$$\mathrm{P} = \sum_p \hbar^{-1}\pi e^2 |\chi_{21}|^2 \omega_{21} \mathrm{N}_2 \delta(\omega - \omega_{21}) \mathrm{E}_s^2. \tag{8}$$

Pour des oscillateurs excités de densité N_2, dans le vide,

$$\mathrm{E}_s^2 p = (\varepsilon_0 \pi c)^{-1} \hbar\omega\,\Delta\omega$$

et la puissance spontanée émise par unité de volume dans une direction, déduite de (8), est identique à (7).

Pour des oscillateurs de conductance totale σ_1, placés dans une cavité froide de conductance de pertes σ_2, de fréquence de résonance voisine de ω_{21}, $\mathrm{E}_s^2 = 2\hbar\omega(\sigma_1+\sigma_2)^{-1}\Delta\omega$ et la puissance (8) est égale à (5) lorsque $\sigma_1 \ll \sigma_2$. Si cette condition n'est pas satisfaite (8) donne la puissance totale dissipée dans $\sigma_1 + \sigma_2$ dont la fraction transmise à σ_2, représente « l'émission spontanée » de σ_1, par une expression identique à (5).

Ainsi l'émission spontanée d'un ensemble d'oscillateurs coïncide au premier ordre en e^2 ($\sigma_1 \ll \sigma_2$) avec les puissances délivrées par les fluctuations dans un milieu froid. Le théorème de Nyquist donne en outre les termes d'ordre supérieur ([5]), lorsque l'admittance des oscillateurs n'est plus négligeable devant celle du milieu.

b. Les calculs relatifs à des systèmes classiques peuvent naturellement être faits directement : la puissance rayonnée dans une direction donnée par une assemblée d'oscillateurs de densité n dans le vide est

$$P_\omega = \frac{ne^2\chi^2\omega^2 nf(I)}{\varepsilon_0 c}\left|\frac{\partial I}{\partial\omega}\right|.$$

On peut vérifier en outre que la température négative d'un faisceau d'électrons, distribués en vitesse, dont on néglige la charge d'espace, traduit son bruit de grenaille; la puissance émise par ses fluctuations, dans un milieu supportant des ondes lentes, par exemple, peut être interprétée comme l'effet Cherenkov du faisceau.

Schiff (6) considère l'émission spontanée comme stimulée par les oscillations du niveau zéro du champ électromagnétique. Mais pour lui, « ces oscillations sont deux fois plus efficaces pour produire une transition émissive que les vrais quanta et ne peuvent produire de transition absorbante ». Ce qui précède permet d'aboutir à une image plus cohérente de l'émission spontanée d'un oscillateur placé dans un milieu dissipatif ou dans le vide. Cette émission représente un bilan global : c'est la puissance stimulée dans le milieu par les fluctuations de l'oscillateur moins la puissance stimulée dans l'oscillateur par les fluctuations du milieu.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) LANDAU et LIFSCHITZ, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1958, § 10 et 70.
(2) E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 279.
(3) H. B. CALLEN et T. A. WELTON, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 34.
(4) G. CONVERT, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 5719.
(5) W. HEITLER, *The Quantum theory of radiation*, 3e éd., Clarendon Press, 1954, § 20.
(6) SCHIFF, *Quantum Mechanics*, 2e éd., Mc Graw Hill, p. 400.

(*Laboratoire de la C. S. F.,*
Corbeville, Orsay, Seine-et-Oise.)

CALORIMÉTRIE. — *Étude expérimentale de la constante de temps intrinsèque du microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Henri Tachoire** et **Robert Roux**, transmise par M. Georges Champetier.

Un microcalorimètre E. Calvet peut être caractérisé au point de vue thermique par une constante de temps intrinsèque indépendante de son contenu expérimental.

L'analyse des thermogrammes représentant la détection de chocs thermiques produits dans la cellule-laboratoire du microcalorimètre nécessite une somme de termes exponentiels. La théorie complète du système calorimétrique montre que la fonction $F = f(t)$ dont on enregistre la variation au cours du temps peut être représentée par une série :

$$F = f(t) = a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t} + \ldots . \tag{1}$$

Le degré de convergence de cette série dépend de la diffusivité thermique moyenne du contenu de la cellule-laboratoire.

Si cette diffusivité est grande, les thermogrammes représentant la détection de chocs énergétiques sont du type représenté par la figure 1 *a*

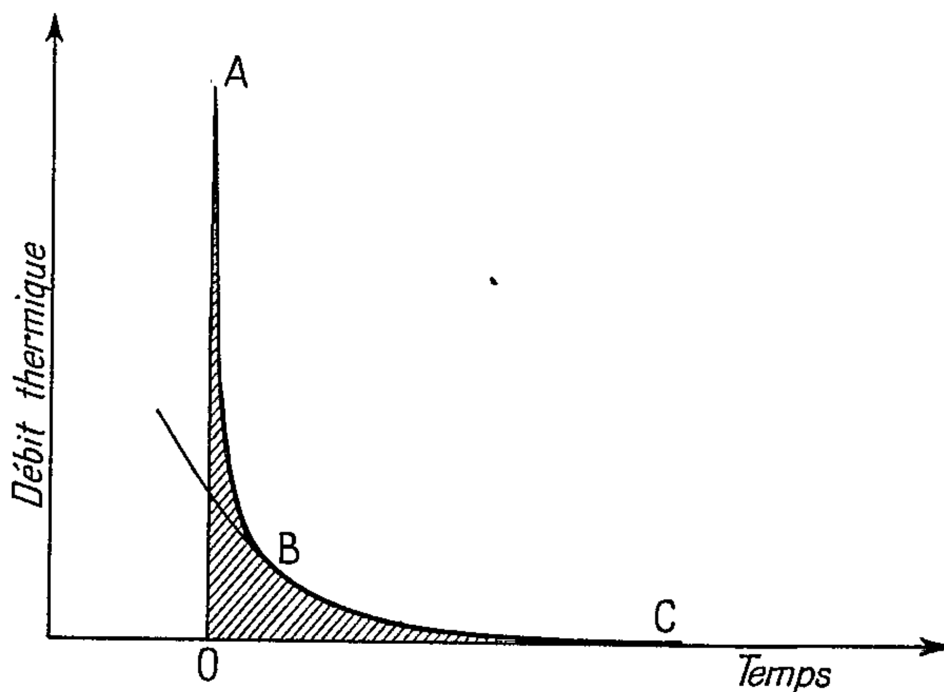


Fig. 1 *a*.

(le retour au zéro expérimental est rapide). *En première approximation*, une somme de trois ou quatre termes exponentiels est nécessaire pour analyser ces thermogrammes : le prolongement de l'exponentielle BC représentant la partie finale de la courbe de thermogenèse coupe celle-ci et passe au-dessous du maximum A. Cette analyse est exposée de façon détaillée dans un ouvrage spécialisé [1].

Au contraire, si la diffusivité thermique du contenu de la cellule-laboratoire est faible, le retour au zéro expérimental est lent et le maximum A amorti (*fig.* 1 *b*) : le prolongement de l'exponentielle BC passe au-dessus du maximum A. En première approximation, les deux premiers

termes de la somme (1) suffisent pour analyser les thermogrammes; on a alors

$$F = f(t) = a\,(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}). \qquad (2)$$

L'étalonnage des appareils microcalorimétriques en régime impulsionnel utilise le plus souvent l'effet Joule : la résistance d'étalonnage est placée dans un tube disposé suivant l'axe d'une cellule-laboratoire en verre mince. En général, le tube contient du pétrole et la cellule un liquide bon conducteur thermique (eau le plus souvent).

Les thermogrammes représentant la détection d'impulsions produites par le passage d'un courant dans la résistance sont du type représenté par la figure 1 *b*. La constante de temps analysant la partie finale BC des thermogrammes (dite « constante de temps du microcalorimètre ») varie de 400 à 1000 s. Dans le cas d'un appareil comportant des cellules

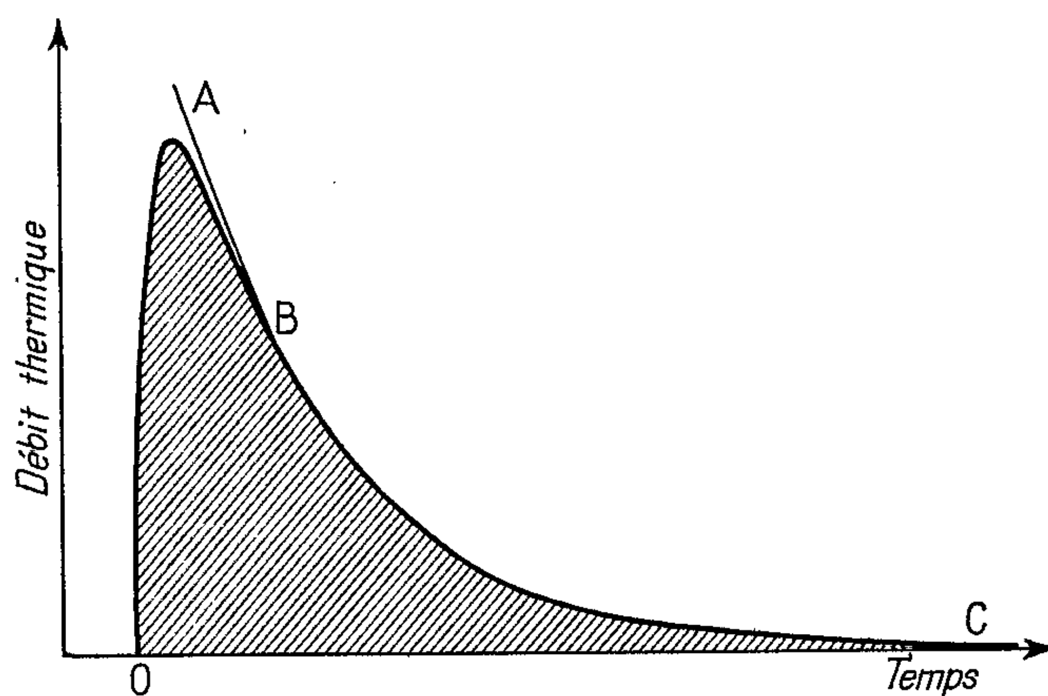


Fig. 1 *b*.

de 35 mm de diamètre et 120 mm de hauteur (936 thermocouples chromel-constantan), on trouve une constante de temps de 700 s [2]. Cette constante de temps ne caractérise pas l'élément calorimétrique proprement dit, elle dépend de l'enregistreur galvanométrique et surtout du contenu de la cellule-laboratoire.

Il nous a paru intéressant de modifier le dispositif expérimental de façon que les thermogrammes obtenus caractérisent l'élément calorimétrique et non le contenu de la cellule-laboratoire ou le dispositif détecteur. Pour cela, on a produit le choc énergétique au niveau même de la douille en argent constituant l'enceinte interne de l'élément laboratoire. On a, d'autre part, détecté la force électromotrice thermoélectrique à l'aide d'un dispositif d'inertie négligeable.

Dispositif expérimental. — Le choc énergétique est constitué par une impulsion de rayonnement fournie par un tube à éclairs linéaire au

xénon (*fig.* 2). Le tube L est disposé suivant l'axe de l'élément calorimétrique; il est séparé de la douille en argent par une enceinte à paroi transparente E dans laquelle règne le vide (10^{-5} mm de mercure). Seule

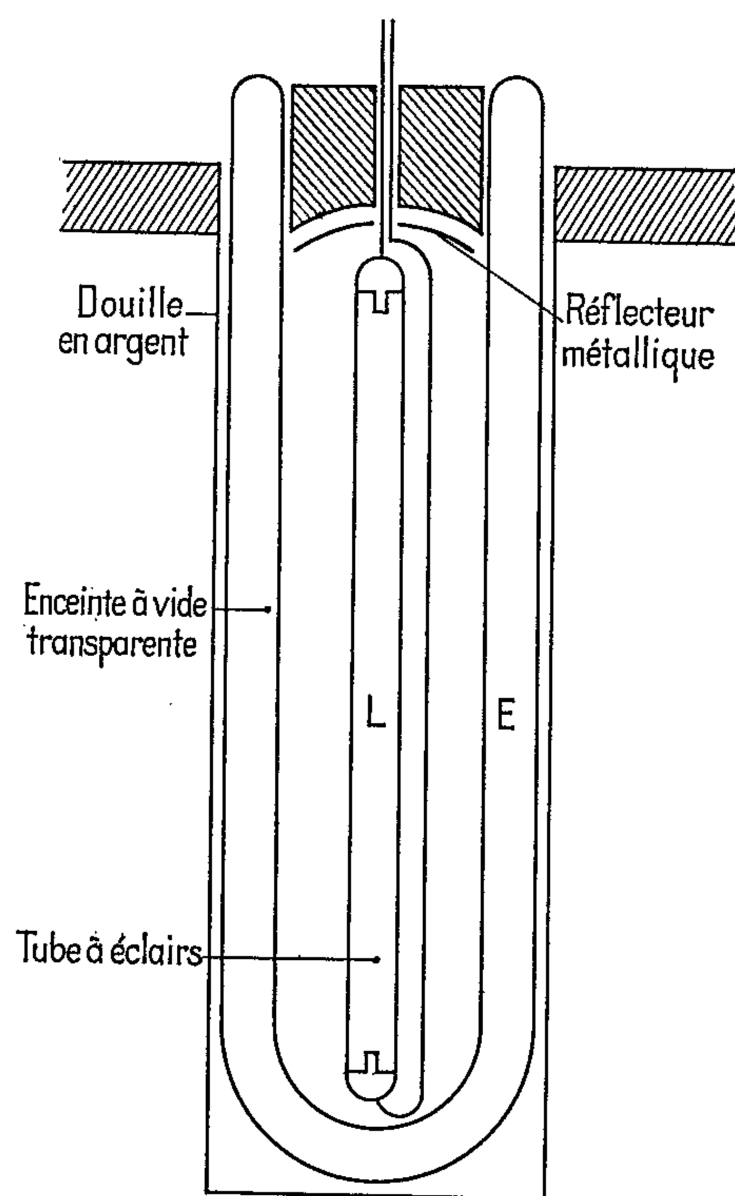
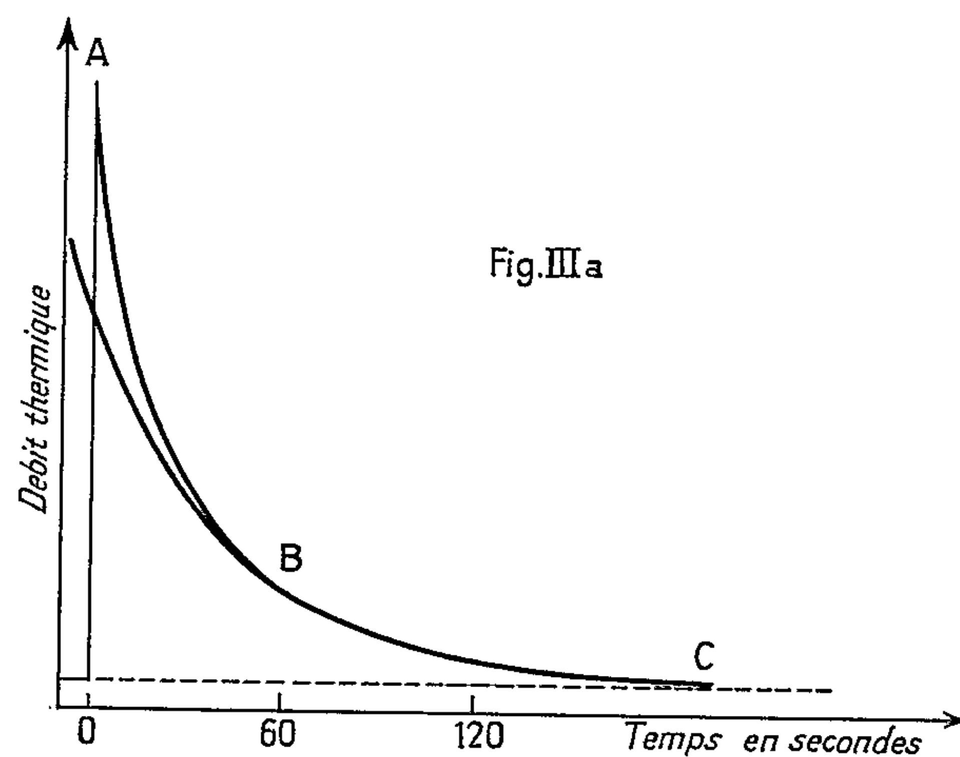


Fig. 2. — Production d'impulsions de rayonnement par tube à éclairs.

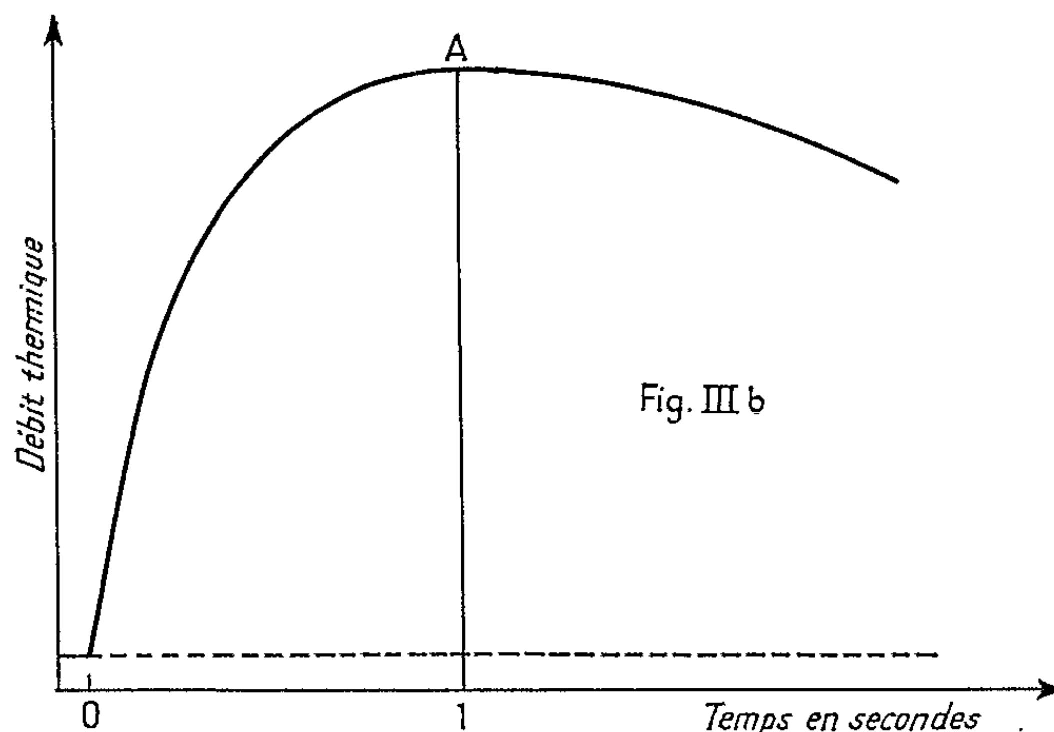


est ainsi détectée, après absorption, une fraction de la composante rayonnante de l'énergie libérée par l'éclair.

La force électromotrice fournie par l'ensemble des thermocouples détecteurs est étudiée à l'aide d'un oscillographe cathodique dont la sensibilité est de 50.10^{-6} V.cm^{-1}, et l'inertie pratiquement nulle.

Résultats-conclusion. — Les résultats rapportés ont été obtenus avec un élément calorimétrique comportant une cellule de 35 mm de diamètre et 120 mm de hauteur; 936 thermocouples chromel-constantan sont régulièrement répartis autour de cette cellule. La résistance totale de la pile thermoélectrique détectrice est de 160 Ω.

La figure 3 *a* représente le type de thermogramme obtenu : le retour au zéro expérimental est très rapide; la force électromotrice thermoélectrique est sensiblement nulle 200 s après le début de la détection du choc. Une étude détaillée de la partie OA du thermogramme (modula-



tion du Wehnelt de l'oscillographe au 1/10 de seconde) est représentée par la figure 3 *b* : le maximum A est atteint 1,0 ± 0,1 s après le début de la détection. La constante de temps de l'exponentielle BC (constante de temps intrinsèque de l'élément calorimétrique) précédant le retour au zéro expérimental est de 48 ± 2 s.

Ces résultats montrent que l'inertie de l'élément calorimétrique est très faible. La constante de temps intrinsèque de l'élément représente 7 % de la constante de temps déterminée de façon classique (effet Joule). La valeur relativement élevée des constantes de temps obtenues habituellement est due aux dispositifs introduits dans la cellule-laboratoire.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(¹) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956; H. A. Skinner, *Experimental Thermochemistry*, II, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, London, 1961; E. Calvet et H. Prat, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1961.

(²) Les caractéristiques du système détecteur sont les suivantes : Résistance de la pile thermoélectrique : 160 Ω; Sensibilité de l'enregistreur galvanométrique : 3.10^{-8} A.mm^{-1} à 1 m.

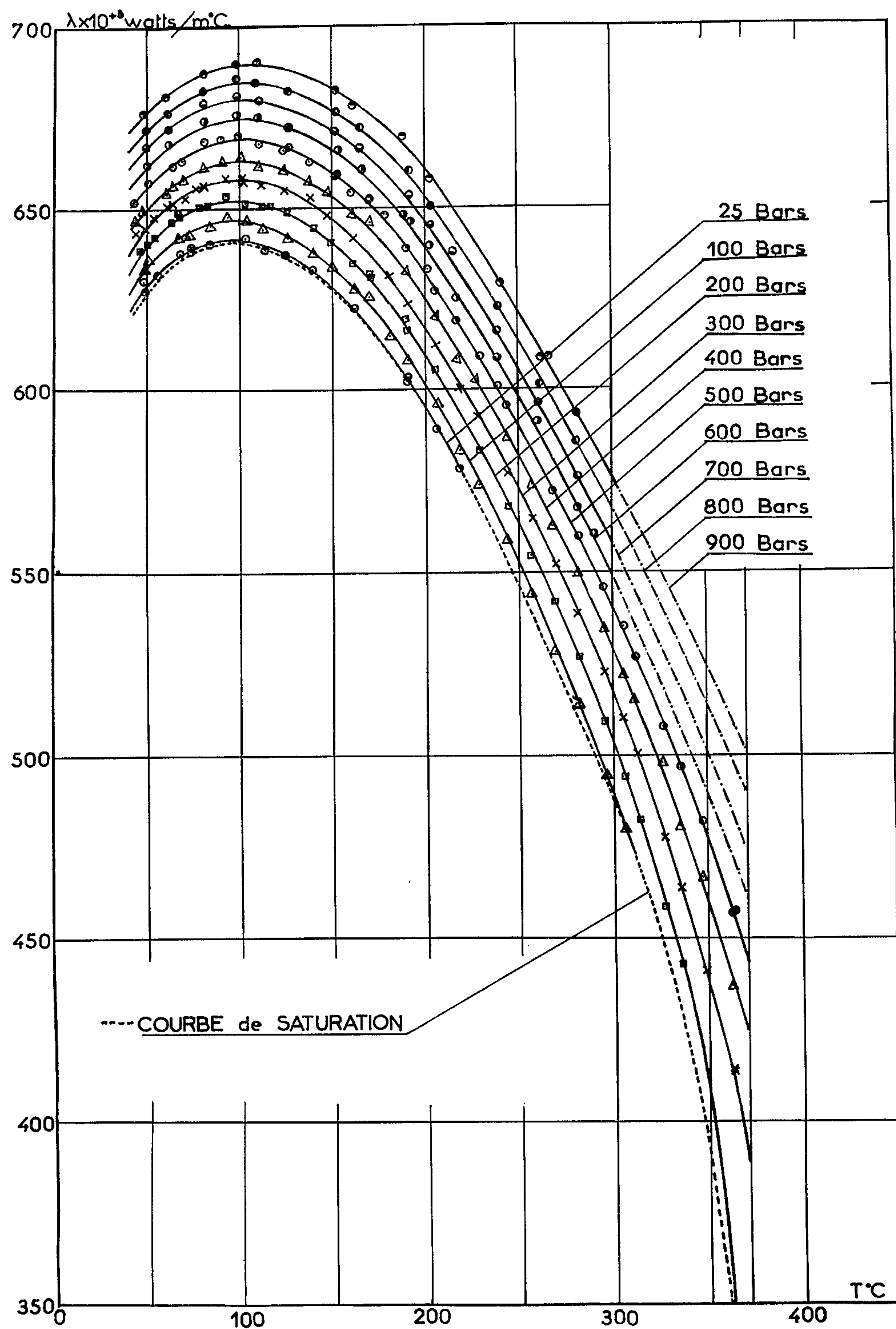
(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,*
26, *rue du* 141ᵉ-*R. I. A., Marseille,* 3ᵉ, *Bouches-du-Rhône.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Détermination du coefficient de conductibilité thermique de l'eau lourde en phase liquide, jusqu'à la température critique.* Note (*) de MM. **Bernard Le Neindre**, **Pierre Johannin** et **Boris Vodar**, présentée par M. René Lucas.

Étude expérimentale du coefficient de conductibilité thermique de l'eau lourde, de pureté isotopique 99,75 % entre 40°C et la température critique à des pressions comprises entre la pression saturante et 900 bars, réalisée par la méthode des cylindres coaxiaux.

La connaissance du coefficient de conductibilité thermique de l'eau lourde, dans un intervalle important de température et de pression, présente un intérêt pratique dans le domaine des machines thermiques et permet d'apporter des précisions sur l'effet isotopique et sur les phénomènes de transport dans les fluides denses. Les études les plus étendues ont précédemment été effectuées par Vargaftik, Oleshchuk et Belyakova ([1]), qui utilisant la méthode du fil chaud, ont fait des mesures au voisinage de la courbe de saturation. Plus récemment Ziebland et Burton ([2]) ont mesuré le coefficient de conductibilité thermique de l'eau lourde, avec un appareil à cylindres coaxiaux verticaux, à des pressions variant entre 24 et 294 atm et à des températures comprises entre 75 et 260°C.

L'appareil que nous avons utilisé nous avait servi précédemment pour l'étude de l'eau légère. Il paraît utile de donner ici quelques données sur la méthode expérimentale qui ne figurent pas dans la publication précédente relative à l'eau ordinaire ([3]). Le choix de l'intervalle entre les deux cylindres (0,5 mm) résulte d'un compromis car en le réduisant, on diminue les échanges convectifs, mais en l'accroissant, on diminue les erreurs et corrections dues à l'accommodation aux parois et à la chute de température entre les thermocouples et les parois. A l'intérieur du cylindre central (émetteur), on émet un flux de chaleur à l'aide d'une résistance de platine bobinée de façon à tenir compte des effets d'extrémités. La différence de température, de l'ordre de 2°C, entre les deux cylindres est mesurée à l'aide de huit thermocouples. La température est indiquée par un thermocouple également en platine-platine rhodié à 10 %, placé dans le cylindre extérieur (récepteur). Toutes les mesures sont faites à l'aide d'un potentiomètre de précision Leeds et Northrup, type Wenner. La détermination du coefficient de conductibilité thermique nécessite en outre la mesure précise de la constante géométrique de la cellule. Étant donné l'identité de forme des équations régissant le champ électrique et les champs thermiques en régime de conduction, la cellule est assimilée à un condensateur dont on mesure la capacité. Cette méthode élimine pratiquement les erreurs dues à la non-coaxialité des deux cylindres. La stabilité de la température de la cellule est à la limite de nos possibilités de mesure,



et doit correspondre à des fluctuations de la température inférieures à 0,01°C, et à des fluctuations de la différence de température entre cylindres, inférieures à 0,002°C, et ceci à toutes les températures étudiées.

Les mesures ont été effectuées sur une eau lourde de pureté isotopique 99,75 %; elles ont été faites entre 40 et 300°C, à partir de la pression saturante jusqu'à 900 bars, et entre 300°C et une température voisine de la température critique (371,1°C) (4) jusqu'à 500 bars. Les mesures ont été conduites à température fixe pour des pressions alternativement croissantes et décroissantes lues sur un manomètre de type Bourdon (fabrication Heise) à $\pm$ 0,7 bar près.

Comme dans le cas de l'eau légère, différentes corrections tiennent compte notamment des modes de transmission de la chaleur parallèles à celui de la conduction à travers l'eau lourde, de la position des thermocouples [*voir* (3) et (5)]. Étant donné le très faible pouvoir émissif de l'argent, le rapport de la quantité de chaleur transmise par radiation à celle transmise par conduction, serait de l'ordre de 1 ‰ à 350°C pour un milieu complètement transparent. Bien que le transfert de chaleur par radiation puisse être plus important dans un milieu présentant une absorption spécifique du rayonnement thermique que dans un milieu non absorbant [effet signalé par Poltz (6)], la correction tenant compte du transfert de chaleur par radiation pratiquement nulle à travers l'eau à température ambiante (7), reste encore négligeable au voisinage de la température critique. Étant donné la similitude des propriétés de l'eau et de l'eau lourde, nous n'avons pas tenu compte de cette correction.

	P (bars).						
T(°C).	Saturation.	100.	200.	300.	400.	500.	1000.
60	0,6335	0,6389	0,6440	0,6495	0,6550	0,6603	0,6864
100	0,6415	0,6468	0,6522	0,6575	0,6630	0,6685	0,6956
160	0,6228	0,6299	0,6371	0,6435	0,6499	0,6561	0,6871
200	0,5945	0,6020	0,6103	0,6180	0,6252	0,6322	0,6669
260	0,5342	0,5410	0,5520	0,5620	0,5716	0,5804	0,6180
300	0,5854	0,4883	0,5034	0,5166	0,5283	0,5393	0,5821
360	–	–	–	0,4189	0,4413	0,4614	0,5251

L'ensemble des résultats expérimentaux a été consigné dans un tableau qui comprend en outre quelques valeurs extrapolées, en particulier au voisinage de la saturation. Cette extrapolation a été réalisée en supposant la pente $(d\lambda/dP)_T$ des isothermes constante, ce qui a été vérifié expérimentalement dans tout le domaine, sauf au voisinage du point critique. Les valeurs de la conductibilité thermique sont exprimées en watts par mètre et par degré centigrade. L'allure des variations est donnée par la figure, sur laquelle les points indiqués sont les points expérimentaux; la conductibilité thermique de l'eau lourde passe par un maximum, voisin de 95°C à la saturation. La faible dispersion de nos résultats rarement supérieure à 0,5 %, met en évidence le déplacement de la température de ce maximum avec une élévation de pression (dans le sens des températures croissantes) de l'ordre de 1°C pour 100 bars. Une évaluation des

diverses sources d'erreurs, nous permet de penser que la somme des erreurs systématiques et accidentelles est de l'ordre de 1 % ([3]). Nos données au voisinage de la courbe de saturation extrapolées à partir des pressions supérieures sont intermédiaires entre celles de Ziebland et Burton et celles de Vargaftik et coll., l'écart avec les résultats de ces derniers devient important au-delà de 250°C comme nous l'avons déjà signalé pour l'eau légère.

L'influence de la pression sur la conductibilité thermique de l'eau lourde à température constante, a été étudiée jusqu'à 900 bars dans l'ensemble du domaine de température. L'effet de pression sur la conductibilité thermique peut être exprimé par une équation de la forme $\lambda = \lambda_0 + (d\lambda/dP)_T P$ (λ_0 étant le coefficient de conductibilité thermique à la pression de saturation P_S).

Cette équation modifiée conduit à

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_0 \frac{1}{\lambda_0}\left(\frac{d\lambda}{dP}\right)_T P = \lambda_0(1 + \alpha P),$$

où $\alpha = (1/\lambda_0)(d\lambda/dP)_T$ est le coefficient de pression de la conductibilité thermique. L'analyse des résultats montre que le coefficient de pression α, ne peut être considéré comme constant que loin de la pression et de la température critiques.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) N. B. Vargaftik, O. N. Oleshchuk et P. E. Belyakova, *Atomn. Energ. S. S. S. R.*, 7, 1959, p. 465.
([2]) H. Ziebland et J. T. A. Burton, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1, 1960, p. 242.
([3]) B. Le Neindre, P. Johannin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3277.
([4]) E. Whalley, *Proceedings and Communications of the Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids*, London, 1957, p. 15.
([5]) P. Johannin, *J. Rech. C. N. R. S.*, 43, 1958, p. 116.
([6]) H. Poltz, *Thermal Conductivity Conference*, Teddington, 1964.
([7]) W. Fritz et H. Poltz, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 5, 1962, p. 307.

(B. Le N. et B. V. : *Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise;*
P. J. : *Collège Scientifique et Universitaire, Brest, Finistère.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination expérimentale des pouvoirs émissifs relatifs monochromatiques et des températures vraies des corps rayonnant dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Lucien Reingold**, présentée par M. Jean Lecomte.

Une méthode expérimentale a été proposée [1] en application d'une étude théorique du rayonnement des corps rayonnant suivant une loi quelconque à une température vraie T°K [2].

On expose, dans la présente Note, une étude théorique complémentaire dont l'application permet un processus expérimental simple et direct, en utilisant des pyromètres optiques classiques.

1. Rappel des notations. — *a.* t_v, s_1 et s_2 sont les inverses de la température vraie T_v et des deux températures de brillance S_1 et S_2 sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2.

b. On a défini

(1) $$\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1};$$

(2) $$\gamma_2 = \frac{2\lambda_2}{C_2};$$

(3) $$\gamma_1 = \frac{2\lambda_1}{C_2}.$$

C_2 est la constante de la loi de Planck,

(4) $$n = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{Log}\varepsilon_2}{\operatorname{Log}\varepsilon_1}.$$

ε_1 et ε_2 sont les pouvoirs émissifs relatifs du corps étudié à la température T_v sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2

(5) $$\frac{dn}{n} = \frac{dn_2}{n_2} - \frac{dn_1}{n_1};$$

(6) $$s_2 - s_1 = s;$$

(7) $$ds_2 - ds_1 = ds;$$

(8) $$K = \lambda n.$$

2. Rappel des relations théoriques précédemment établies. — *a.* L'inverse de la température vraie

(9) $$t_v = \frac{K s_1 - s_2}{K - 1}.$$

L'expression (9) peut encore s'écrire

(10) $$K = \frac{s_2 - t_v}{s_1 - t_v}.$$

b. Les relations

(11) $$\gamma_2 n_2 - \gamma_1 n_1 = -2s$$

permettant de calculer les pouvoirs émissifs relatifs monochromatiques

(12) $$\frac{dK}{K} = (K - 1)\left(\frac{ds}{s} - \frac{dn_2}{n_2}\right).$$

3. Nouveau calcul pour l'utilisation des mesures expérimentales. — On pose

(13) $$\begin{cases} n_2 = \nu_2 + dn_2, \\ n_1 = \nu_1 + dn_1, \\ n = \nu + dn, \\ K = K_0 + dK. \end{cases}$$

En utilisant les notations (15), les relations (5), (10) et en se servant de l'inconnue auxiliaire :

(14) $$x = \gamma_2(\nu_2 + dn_2),$$

on établit, tous calculs faits, l'équation ci-dessous

(15) $$x^2(K_0 - 1)^2 + 2x(K_0 - 1)(2K_0 s - ds) + 4K_0 s(K_0 s - ds^*) = 0$$

dans laquelle

(18) $$ds^* = s - \sigma = ds + \partial^2 s,$$

on pose

(19) $$\partial^2 s = (s)_0 - \sigma$$

qui résulte de la différence des lois de rayonnement des corps (G) et (Γ) à la température d'étalonnage Θ_ν.

4. Discussion et résolution de l'équation générale. — L'équation (15) n'est exploitable réellement que si $\partial^2 s = 0$, c'est-à-dire si le corps (G) a lui-même servi de corps de référence, car déterminer la valeur de $\partial^2 s$, c'est refaire l'étalonnage de l'appareil de mesure. Si $\partial^2 s$ est nul, l'équation (15) a deux racines

(16) $$x' = -\frac{2K_0 s}{K_0 - 1}$$

et

(17) $$x'' = -\frac{2(K_0 s - ds)}{K_0 - 1}.$$

a. Si ds est négligeable devant $K_0 s$, la solution (16) est seule valable. Dans ce cas, $dK/K_0 = 0$ et la constante d'étalonnage est la constante de mesure;

b. Si ds n'est plus négligeable, c'est la solution (17) qui est utilisée. Une discussion montre que, dans ce cas :

(13) $$\frac{dK}{K_0} = \frac{K_0 - 1}{K_0}\frac{\partial^2 s}{s}.$$

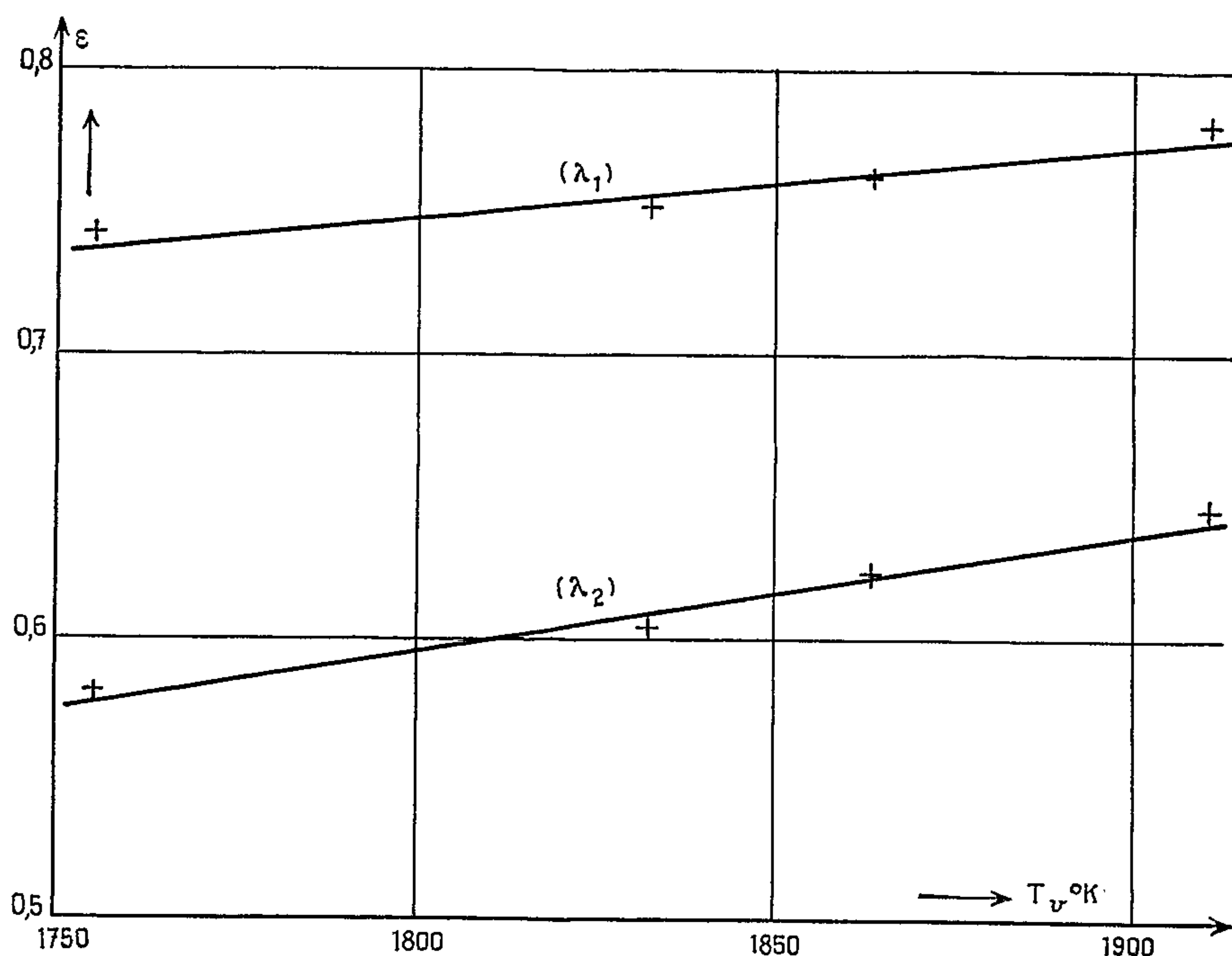
Dans cette relation, pour une mesure d'ordre p :

$$(s)_p = (s_2)_p - (s_1)_p, \qquad (ds)_p = (s)_p - (s)_{p-1},$$
$$(\partial^2 s)_p = (s)_p - 2(s)_{p-1} + (s)_{p-2}.$$

Les relations (9), (16), (17) et (18) permettent :

1° de déterminer expérimentalement la température vraie;

2° d'étudier de même le rayonnement et d'évaluer les pouvoirs émissifs relatifs monochromatiques d'un corps rayonnant dans le visible suivant une loi de rayonnement quelconque.



Pouvoirs émissifs relatifs monochromatiques du platine entre 1750 et 1950°K sur les longueurs d'onde $\lambda_1 = 0{,}54 . 10^{-4}$ cm (dans le bleu) et $\lambda_2 = 0{,}63 . 10^{-4}$ cm (dans le rouge).

5. Vérifications expérimentales. — On a procédé à des vérifications expérimentales de ces résultats théoriques en utilisant un four chauffé électriquement, capable de températures de l'ordre de 2 000°K, dont la température de régime est mesurée.

A. On utilise un pyromètre optique, type Ribaud, équipé d'un filtre bleu et d'un filtre rouge. Le tableau I résume les mesures et calculs effectués.

Tableau I.

Repères.	S_1 (°K).	S_2 (°K).	T_v (°K).	$s_1 \times 10^4$.	$s_2 \times 10^4$.	$t_v \times 10^4$.
1..............	1472	1410	1563	6,778	7,097	6,40
2..............	1540	1487	1623	6,476	6,738	6,16

Nota. — $\lambda_1 = 0{,}502 . 10^{-4}$ cm; $\lambda_2 = 0{,}649 . 10^{-4}$ cm; $\lambda = 1{,}293$; constante d'étalonnage calculée, relation (10); $K_0 = 1{,}85$.

Les mesures repère 1 permettent d'étalonner le pyromètre : on détermine $K_0 = 1{,}85$. Les mesures repère 2 permettent de vérifier qu'on

calcule T_v à partir des mesures de S_1 et de S_2 en utilisant la relation (9) dans laquelle $K_0 = 1{,}85$.

B. On utilise un micropyromètre étalonné.

On étudie dans le même four le rayonnement d'une rondelle de platine fixée dans la base du cylindre réfractaire.

Les résultats des mesures et des calculs utilisant les relations (9), (16), (17) et (18) sont publiés au tableau II et à la figure.

TABLEAU II.

Mesures.			Résultats calculés.			Éléments de calcul.		
Repères	S_1 (°K).	S_2 (°K).	T_v (°K) θ mesurés :	ε_1.	ε_2.	$s \times 10^4$.	$ds \times 10^4$.	$\partial^2 s \times 10^4$.
Étalonnage......	1720	1685	1755	0,741	0,583	0,121	–	–
1.............	1790	1755	1832	0,751	0,603	0,113	–0,008	–
2.............	1830	1795	1863	0,763	0,622	0,107	–0,006	+0,002
3.............	1870	1835	1910	0,778	0,644	0,099	–0,008	–0,002

Nota. — $\lambda_1 = 0{,}54.10^{-4}$ cm; $\lambda_2 = 0{,}63.10^{-4}$; $\lambda = 1{,}167$; constante d'étalonnage calculée, relation (10); $K_0 = 2{,}045$.

6. CONCLUSIONS. — 1° La détermination expérimentale d'une température vraie est une opération simple techniquement réalisable avec les pyromètres courants; sa précision est de l'ordre de $\pm$ 0,75 % compte tenu de toutes les erreurs de mesure. Elle est nettement supérieure à la précision de la mesure d'une température de couleur, cette dernière étant étroitement dépendante des erreurs sur les valeurs de λ_1 et λ_2 qui sont loin d'être négligeables.

2° La détermination d'une loi de rayonnement d'un corps dans le visible peut être menée à bien dans tout laboratoire spécialisé.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1585.

(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1111.

(*Laboratoire d'Énergétique*
de l'École Centrale des Arts et Manufactures,
5, rue de Citeaux, Paris, 12e.)

MAGNÉTISME. — *Effets non linéaires dans les films minces ferromagnétiques avec champ polarisant normal au plan du film.* Note (*) de MM. **André-Jean Berteaud** et **Hubert Pascard**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs rendent compte des effets observés expérimentalement : déplacement important de la résonance principale, élargissement de la courbe de résonance puis abaissement du maximum de la courbe avec apparition d'une forte dissymétrie. Des interprétations théoriques en bon accord avec les effets observés sont proposées, notamment un écrasement de la branche $\theta_k = 0$ des courbes de dispersion classiques des ondes de spin.

Dans une récente publication ([1]), nous avons indiqué comment se comportent les films minces ferromagnétiques en forte puissance hyperfréquence lorsque le champ magnétique continu est dans le plan du film. Nous rendons compte maintenant d'une étude semblable faite avec le champ polarisant perpendiculaire au plan du film. Six films évaporés sous 10^{-5} torr et d'épaisseur variant de 200 à 2 800 Å ont été étudiés. Le champ hyperfréquence dans le plan du film varie de 0,5 à 61 Oe à la fréquence de 9 360 MHz.

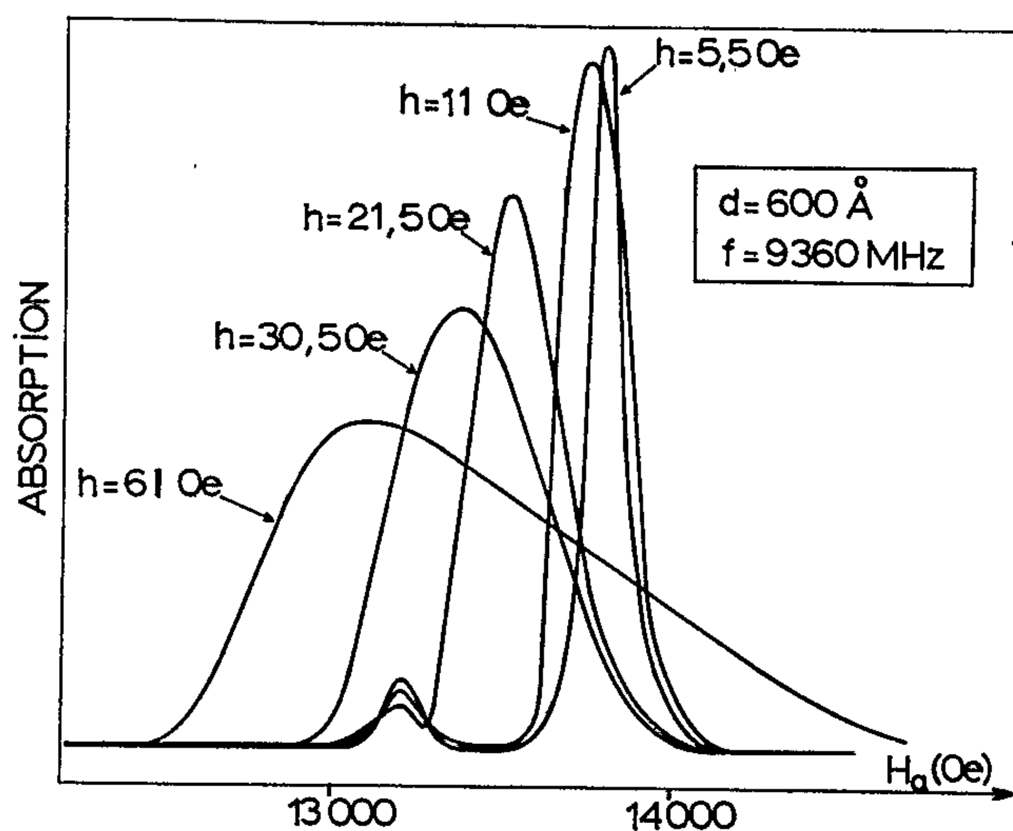


Fig. 1.

Les courbes des figures 1 et 2 représentent les spectres des modes d'ondes de spin pour deux films de 600 et 2 800 Å et pour différents niveaux de puissance. Les divers films étudiés présentent des spectres d'aspect analogue, et notamment un important déplacement de la résonance principale vers les champs faibles qui s'accompagne d'un élargissement de la courbe puis d'un abaissement du maximum. Ces premières observations expérimentales peuvent être interprétées ainsi que nous l'indiquons.

1. *Déplacement de la résonance principale.* — Ce déplacement toujours très faible dans le cas des ferrites est particulièrement grand dans le cas présent (plusieurs centaines d'œrsteds). Il correspond à une diminution ΔMz de la composante Mz de l'aimantation suivant l'axe Oz du champ continu appliqué, diminution due à un fort accroissement de l'angle θ du cône de précession.

En effet, la saturation du mode uniforme de pulsation ω_r ne peut avoir lieu à puissance élevée que par un effet du second ordre ($\omega_k \simeq \omega_r$) car la pulsation $\omega/2$ est nécessairement hors du spectre de dispersion, ce qui exclut toute possibilité de saturation par un effet du premier ordre. Les valeurs du champ critique h_c correspondantes sont généralement assez élevées; à un champ h_c voisin de 20 Oe, par exemple, correspond un angle seuil $\theta_c \simeq h_c/\Delta H$ qui est voisin de 12° pour un ΔH classique de 100 Oe. La diminution $4\pi\Delta Mz$ correspondante est d'environ 250 gauss dans le cas

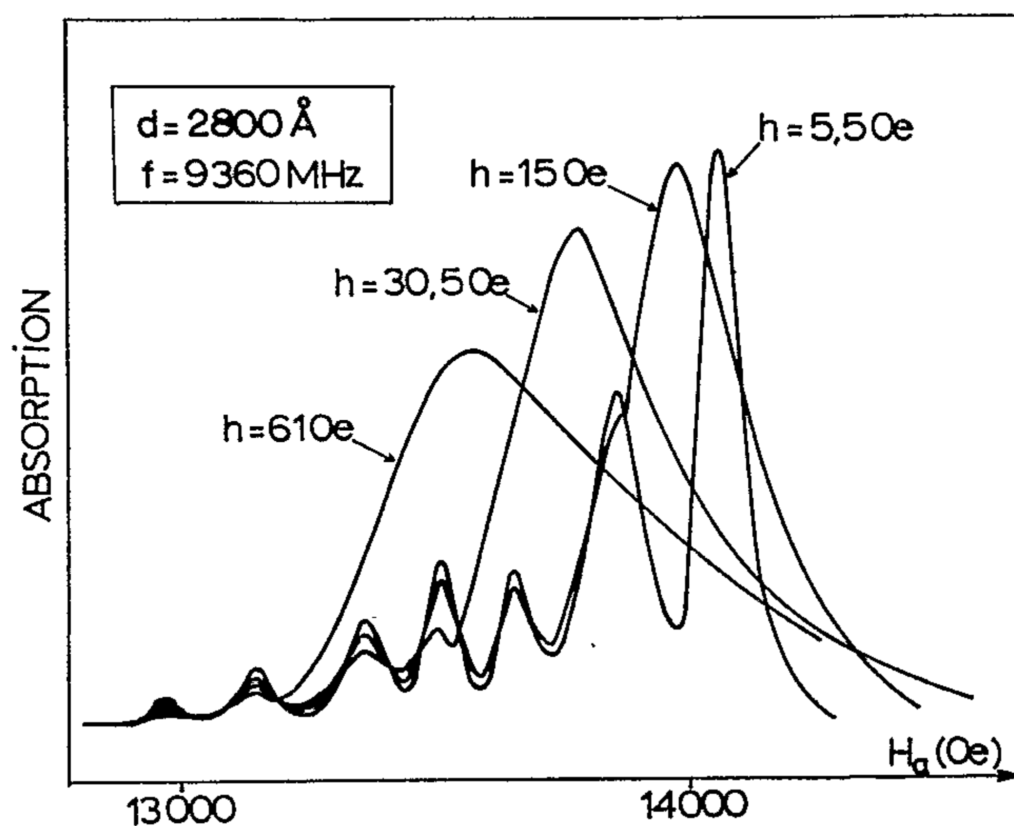


Fig. 2.

du permalloy, cette diminution devant être compensée par un abaissement égal du champ appliqué ΔHz, ce qui est en bon accord avec nos observations expérimentales. On notera que la valeur $4\pi\Delta Mz \simeq 250$ gauss correspond à une aimantation H. F. transversale de 2 000 gauss, soit une susceptibilité voisine de 100 à la résonance, ce qui correspond bien aux valeurs déduites de l'absorption à la résonance à faible niveau.

Enfin le champ critique h_c d'un effet de saturation du second ordre est relié aux paramètres du matériau par l'expression

$$h_c = \Delta H \left(\frac{2\Delta H_k}{4\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \theta_c \Delta H.$$

Aux valeurs indiquées précédemment correspond un ΔH_k de l'ordre de 200 Oe qui est en assez bon accord avec les valeurs obtenues par Comly et Jones en partant d'une autre méthode ([3]).

2. *Accroissement de la largeur de raie* ΔH *du mode principal.* — Cet élargissement très net se produit avant celui qu'on observe classiquement à fort niveau et qui résulte de l'apparition des phénomènes non linéaires que nous envisageons ensuite. Il peut être dû à une déformation du spectre de dispersion $\omega(k)$ en fonction du niveau de puissance.

A très faible niveau, le spectre d'absorption correspond à la figure 3*a* où les ondes de spin de $\omega_k \simeq \omega_r$ dégénérées avec le mode uniforme sont peu nombreuses. Lorsque le niveau de puissance croît tout en restant inférieur à la puissance critique, nous avons indiqué que le champ de résonance appliqué devait être diminué. Cette diminution s'accompagne d'un abaissement de l'ensemble du spectre de dispersion $\omega(k)$, sauf au voisinage du mode de résonance principal puisque, dans cette région,

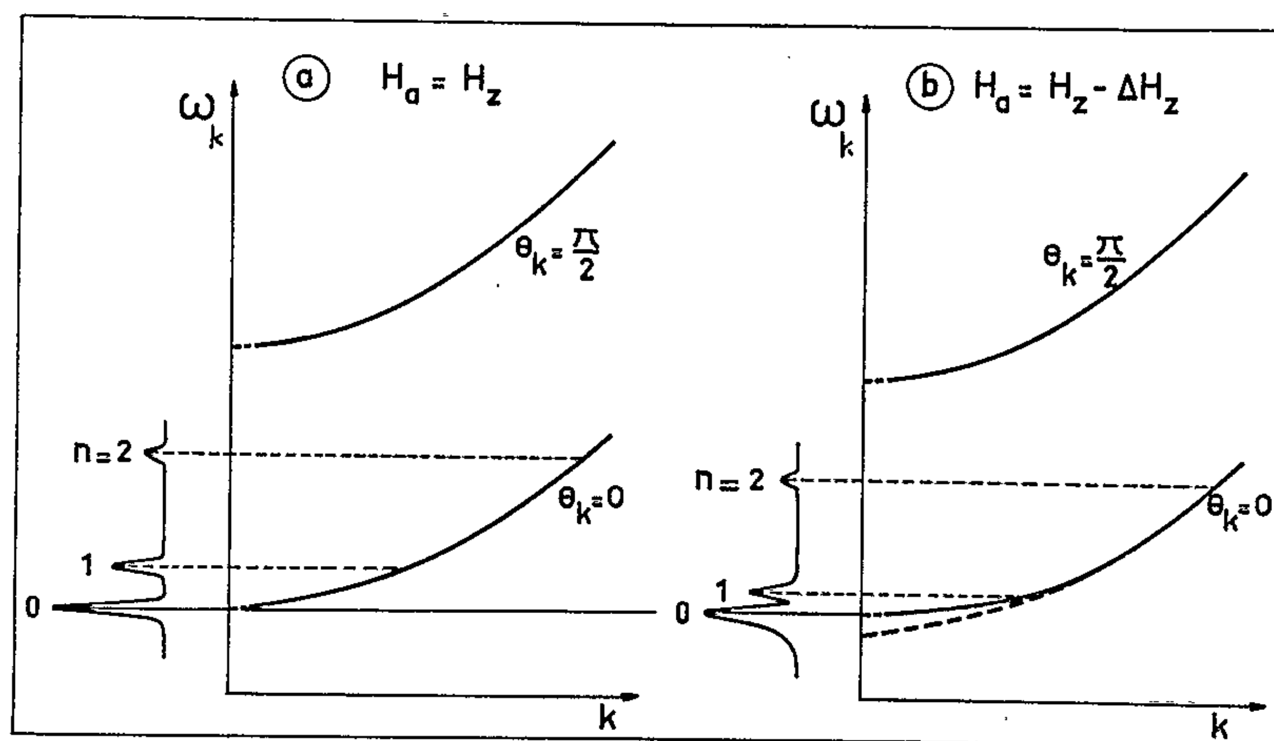


Fig. 3.

la diminution du champ appliqué compense celle de Mz de façon que le champ interne reste constant. En particulier, l'extrapolation de la branche $\theta_k = 0$ pour $k = 0$ doit correspondre au même point de pulsation ω_r qu'à faible niveau. En conséquence, la branche $\theta_k = 0$ subit un écrasement et présente l'aspect figuré en 3*b*. On voit qu'à la pulsation ω_r correspond alors une quantité accrue d'ondes de spin de fréquences voisines de ω_r avec lesquelles le mode uniforme peut être dégénéré, ce qui expliquerait l'élargissement rapide observé en dessous du niveau critique.

3. *Abaissement du maximum principal.* — On constate expérimentalement qu'après l'élargissement signalé, une forte dissymétrie de la courbe de résonance apparaît, qui tend à croître avec le niveau de puissance, cependant que le maximum s'abaisse lorsque ce niveau devient supérieur à un niveau critique dont les valeurs sont en accord avec l'expression théorique des effets non linéaires du second ordre. Le déplacement des courbes de résonance a encore lieu aux forts niveaux, ce qui s'explique par une diminution supplémentaire ΔMz_k de Mz qui est due au couplage

direct de l'énergie du mode principal avec les ondes de spin dégénérées de $\omega_k \simeq \omega_r$.

Quant à la dissymétrie des courbes, elle peut s'expliquer soit par un effet « foldover » correspondant à un repliement classique de la courbe de résonance aux forts niveaux, soit par le fait que la saturation à fort niveau affecterait d'abord le côté « forts champs » (donc « faibles pulsations »), ce qui serait en accord avec la théorie de Suhl selon laquelle le champ critique minimal, pour un effet du second ordre, correspond aux ondes de spin de $\theta_k = 0$ dont la densité est accrue du côté des faibles pulsations par l'écrasement de la courbe de dispersion de $\theta_k = 0$. Les études actuellement en cours nous permettront de préciser quel est l'effet essentiel.

4. *Saturation des modes d'ondes de spin stationnaires.* — On observe expérimentalement que les modes d'ondes de spin stationnaires sont affectés pour des niveaux de puissance qui croissent avec le nombre d'ondes n. Cette observation est en accord avec un calcul théorique de Kaplan ([4]) qui fournit le champ critique h_{cn} pour un mode d'ordre n :

$$h_{cn}^2 = 0{,}063\,\Delta H_n^3\, n^2 \pi^2 \left(4\pi M + \frac{2 A n^2 \pi^2}{3 M d^2}\right)^{-1}.$$

Au second ordre près, cette expression peut être écrite :

$$h_{cn} \simeq n \frac{\Delta H_n}{1{,}25} \sqrt{\frac{\Delta H_n}{4\pi M}}.$$

Ceci montre que le champ critique h_{cn} d'un mode d'ordre n est sensiblement proportionnel à n, ce que nous avons assez bien vérifié pour nos divers spectres.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) A. J. Berteaud et H. Pascard, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 970.
([2]) H. Suhl, *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 44, 1956, p. 1270.
([3]) J. B. Comly and R. V. Jones, *J. Appl. Phys.*. 36, 1965, p. 1201.
([4]) J. I. Kaplan, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1831.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Remarques sur la solution de Mauguin en théorie de réflexion des ondes par les cristaux.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous envisageons la méthode de Mauguin ([1]) comme solution générale du problème de propagation des ondes dans les réseaux cristallins.

La lame cristalline est constituée par n plans réticulaires, séparés par l'intervalle constant d. Toutes les ondes qui se propagent entre deux plans réticulaires consécutifs $(p-1)$ et p, sont groupées en deux seules résultantes : une onde transmise t_p et une onde réfléchie r_p. Les plans réticulaires du réseau sont caractérisés par un coefficient de transmission τ et un coefficient de réflexion ρ, la propagation d'un plan vers l'autre entraînant par ailleurs un retard de phase $q = \exp(-i\varphi)$, avec $\varphi = (2\pi/\lambda)\, d \sin\theta$, λ étant la longueur d'onde et θ l'angle d'incidence. Ainsi, le plan $(p-1)$ par exemple reçoit les ondes t_{p-1} et qr_p, et émet les ondes r_{p-1} et $q^{-1} t_p$. On peut écrire successivement, pour le plan $(p-1)$, puis pour le plan p, les deux groupes d'équations suivantes :

$$(1a)\qquad r_{p-1} = \rho t_{p-1} + \tau q r_p,$$

$$(1b)\qquad q^{-1} t_p = \rho q r_p + \tau t_{p-1},$$

$$(2a)\qquad r_p = \rho t_p + \tau q r_{p+1},$$

$$(2b)\qquad q^{-1} t_{p+1} = \rho q r_{p+1} + \tau t_p.$$

L'élimination de t_{p-1}, t_p entre ($1a$, $1b$, $2a$) et de r_{p+1}, r_p entre ($1b$, $2a$, $2b$) donne les formules de récurrence :

$$(3a)\qquad r_{p-1} + r_{p+1} = A r_p,$$

$$(3b)\qquad t_{p-1} + t_{p+1} = A t_p,$$

où l'on a posé $A = \tau q + \tau^{-1} q^{-1} - \rho^2 \tau^{-1} q$.

L'onde transmise par la lame cristalline entière est représentée par t_{n+1}. Le plan $(n+1)$ n'étant plus un plan réticulaire, on convient que $r_{n+1} = 0$. Les conditions aux limites du problème sont exprimées par les équations de passage à travers le dernier plan réticulaire n

$$(4)\qquad t_n = \frac{1}{\tau q} t_{n+1}; \qquad r_n = \frac{\rho}{\tau q} t_{n+1}.$$

Introduisons les polynomes $P_n(A)$ définis par la loi de récurrence analogue à (3) : $P_{n-1} + P_{n+1} = AP_n$.

Ces polynomes sont :

$$P_0 = 0; \qquad P_1 = 1; \qquad P_2 = A; \qquad \ldots,$$

$$(5)\qquad P_{n+1} = A^n - (n-1) A^{n-2} + \frac{(n-2)(n-3)}{2!} A^{n-4} - \frac{(n-3)(n-4)(n-5)}{3!} A^{n-6} + \ldots.$$

Les formules de récurrence (3) jointes aux conditions (4) permettent alors de calculer toutes les ondes t_p, r_p. En particulier, l'onde réfléchie et l'onde transmise par le cristal entier sont données par

$$(6) \qquad \frac{r_1}{t_1} = \rho \frac{P_n}{P_n - \tau q P_{n-1}}; \qquad \frac{t_{n+1}}{t_1} = \frac{\tau q}{P_n - \tau q P_{n-1}}.$$

La ressemblance formelle entre (3*a*) et (3*b*) est une conséquence du principe du retour inverse en optique. En effet, pour exprimer le passage des ondes à travers chacune des couches limitées par deux plans réticulaires consécutifs, on peut grouper séparément les ondes transmises et les ondes réfléchies, et faire intervenir un facteur de transmission propre x. Ce facteur, le même pour l'onde transmise et pour l'onde réfléchie, dans le sens respectif de leur propagation, peut être réel ou complexe; il agit sur l'amplitude et contient le retard de phase; il se confond avec τq pour les ondes transmises quand on fait $\rho = 0$. On a

$$(7) \qquad \begin{cases} t_p = x t_{p-1}; & r_p = x r_{p+1}, \\ t_{p+1} = x t_p; & r_{p-1} = x r_p. \end{cases}$$

On en déduit immédiatement les formules (3 *a*), (3 *b*) avec $A = x + (1/x)$. Les polynomes $P_n(A)$, en fonction de x, ont une expression simple : $P_n(A) = (x^n - x^{-n})/(x - x^{-1})$. Sous cette forme, ils vérifient la relation

$$P_{n-1} P_{n+1} = P_n^2 - 1.$$

On pose en général :

$$\tau = \cos u \, e^{ia}; \qquad \rho = \pm i \sin u \, e^{ia};$$

d'où

$$A = \frac{2 \cos(\varphi - a)}{\cos u}.$$

Les formules donnant l'intensité des ondes réfléchies et des ondes transmises sont :

$$(8) \qquad \left| \frac{r_1}{t_1} \right|^2 = \frac{P_n^2 \sin^2 u}{P_n^2 \sin^2 u + \cos^2 u}; \qquad \left| \frac{t_{n+1}}{t_1} \right|^2 = \frac{\cos^2 u}{P_n^2 \sin^2 u + \cos^2 u}.$$

La présente théorie contient les résultats établis par la théorie dynamique :

1° Quand $|A| > 2$, x est réel; le polynome P_n croît en même temps que n. Comme $\lim\limits_{n \to \infty} |r_1/t_1|^2 = 1$, les formules (8) montrent qu'il y a réflexion totale pour n très grand. D'autre part, φ pouvant varier dans l'intervalle $k\pi + a - u < \varphi < k\pi + a + u$, et couvrir l'angle $\Delta\varphi = 2u$, on voit que cette réflexion totale a lieu, non pas uniquement pour des valeurs exactes de l'angle de Bragg pour lesquelles le retard de phase est $\varphi = k\pi$, mais dans un domaine angulaire défini par

$$(9) \qquad \Delta\theta = \frac{u\lambda}{\pi d \cos\theta}.$$

(9) établit la relation entre le coefficient de réflexion et la déviation de l'angle de Bragg.

2° Quand $|A| < 2$, on pose $x = \exp(i\psi)$, d'où $A = 2\cos\psi$, avec $-\pi < \psi < \pi$. L'angle φ évolue entre deux directions de Bragg : $k\pi < \varphi < (k+1)\pi$.

Puisque $P_m = \sin m\psi / \sin\psi$, l'intensité des ondes réfléchies est bien donnée par une solution pendulaire, fonction de l'épaisseur par l'intermédiaire de m. Ce qui correspond à la distance d'extinction est exprimé par la relation $m = k\pi/\psi$.

Pour établir un rapprochement avec la théorie dynamique de diffraction des électrons, on remarque que le coefficient de réflexion pour une famille de plans réticulaires h est $\rho = \pi V_h/\lambda E$, avec l'approximation $\sin u \neq u$. On tient compte de l'absorption en introduisant un coefficient d'absorption μ tel que

$$r = \frac{\pi}{\lambda} \frac{V_h}{E} + i\mu = \rho + i\mu.$$

L'intensité réfléchie est proportionnelle à

$$e^{-2\mu_0 z} \sin(\rho + i\mu) z \sin(\rho - i\mu) z,$$

μ_0 étant le coefficient d'absorption moyen, et z, l'épaisseur du cristal. On retrouve ainsi la formule

$$I_{\text{réfl}} = \exp(-2\mu_0 z)\,(\sin^2\rho z + \text{sh}^2 \mu z)$$

obtenue par Sturkey (²) par la méthode matricielle.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(¹) Ch. Mauguin, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 233-242. Nous conservons les notations de Mauguin.

(²) L. Sturkey, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 321-354.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., 29, rue Jeanne Marvig, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Action des électrons d'énergie comprise entre* 0,3 *et* 1,2 MeV *sur différentes émulsions photographiques; courbes caractéristiques de noircissement.* Note (*) de M. **Jean Sevely**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous avons exposé diverses plaques photographiques à un faisceau d'électrons accélérés sous des tensions variant entre 300 et 1200 kV. Nous présentons et comparons les courbes de noircissement obtenues avec des émulsions nucléaires et avec une émission de type courant.

A l'aide du grand microscope électronique décrit par MM. G. Dupouy et F. Perrier ([1]), qui fonctionne sous des tensions accélératrices atteignant 1200 kV, nous avons étudié l'action photographique d'électrons dont l'énergie est comprise entre 0,3 et 1,2 MeV.

De nombreux auteurs, notamment A. Becker et F. Kipphan ([2]), B. von Borries ([3]), R. F. Baker, E. G. Ramberg et J. Hillier ([4]), N. Digby, F. Firth et R. J. Hercock ([5]), N. Colombie ([6]), ont analysé la variation du noircissement des couches sensibles en fonction du nombre et de l'énergie des électrons qui les impressionnent. La plupart des expérimentateurs ont utilisé pour cette étude les électrons produits et accélérés dans un microscope électronique. Ils n'ont cependant guère dépassé une énergie de 220 keV.

Dispositif expérimental. — Nos expériences ont été conduites avec quatre émulsions Ilford coulées sur plaque de verre : une émulsion de type courant Special Latern Contrasty et trois émulsions nucléaires : L-4, K-5 et G-5. Pour ces trois dernières émulsions, l'épaisseur de la couche sensible exposée est de 10 μ. Avec chaque type de plaques, à diverses tensions, nous avons tracé les courbes caractéristiques de noircissement $D = f(It)$ en portant la densité de noircissement au-dessus du voile, en fonction du nombre total d'électrons reçus par unité de surface. Chaque courbe est obtenue en exposant une série de 18 plaques pendant le même temps t sous un faisceau d'électrons dont seule l'intensité I varie d'une plaque à la suivante.

Dans le grand microscope, nous formons sur le plan de la plaque photographique l'image agrandie environ 175 fois d'un trou de 200 μ de diamètre percé dans le diaphragme dit « de sélection » normalement utilisé en microdiffraction. Une cage de Faraday escamotable permet de mesurer l'intensité du faisceau par unité de surface et de vérifier que sa répartition est bien uniforme. Elle est reliée à un électromètre à condensateur vibrant. C'est en modifiant l'excitation du condenseur du microscope que nous faisons varier l'éclairement de l'image.

Le temps d'exposition des plaques est obtenu et mesuré à l'aide d'une minuterie électronique agissant sur des bobines déflectrices placées au-dessus du diaphragme de sélection.

Nous nous sommes efforcé de rendre le traitement des plaques, surtout leur développement, reproductibles et uniformes.

Nous mesurons les densités de noircissement à l'aide d'un microdensitomètre.

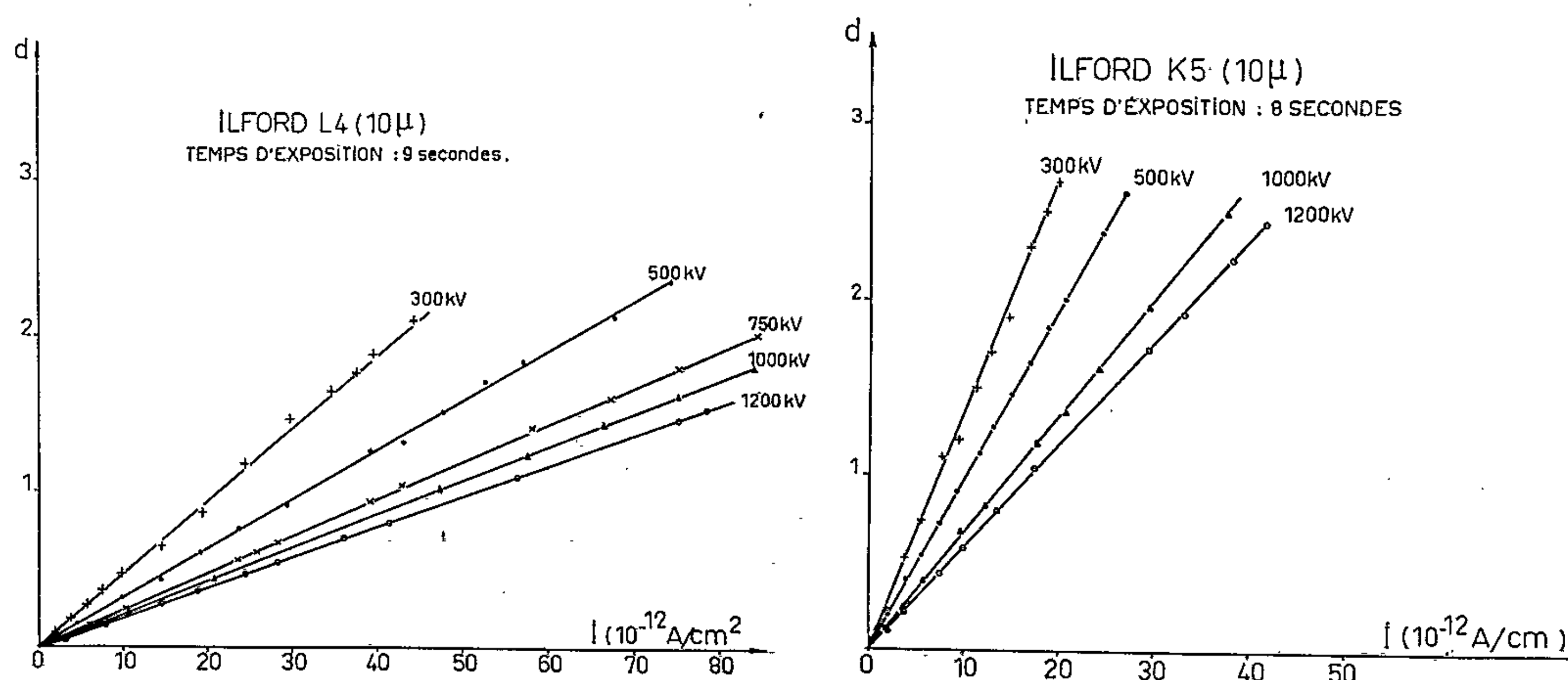


Fig. 1. Fig. 2.

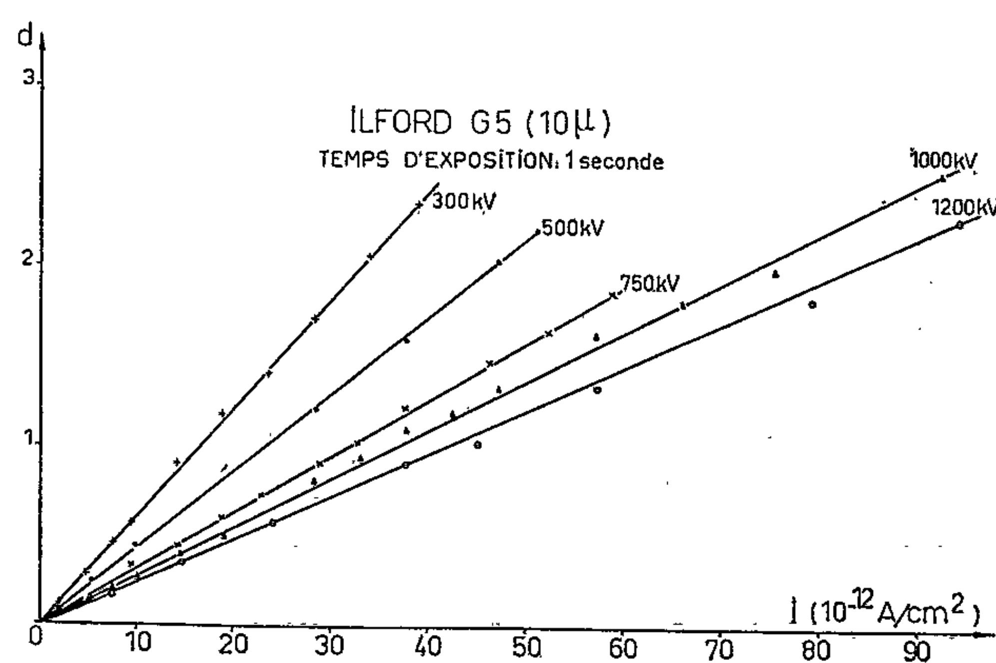


Fig. 3.

Résultats expérimentaux. — Les figures 1 à 4 représentent les courbes de noircissement aux tensions de 300, 500, 750, 1000 et 1200 kV. Sur l'axe des abscisses, nous n'avons, en fait, porté que les valeurs de l'intensité du faisceau par unité de surface. Pour une même catégorie de plaques, nous avons choisi un temps d'exposition identique à toutes les tensions.

Plaques nucléaires. — Les caractéristiques correspondant aux plaques nucléaires (*fig.* 1, 2 et 3) se distinguent nettement de celles obtenues avec les plaques courantes (*fig.* 4). Dans le domaine de densités que nous avons exploré ($0 < D < 2{,}5$), la variation du noircissement de l'une de ces trois premières émulsions est proportionnelle à la quantité totale de charges reçues It.

Elle peut être représentée par une expression de la forme $D = kIt$.

k est une constante qui dépend de l'émulsion et, pour une même émulsion, de son épaisseur, du mode de développement des plaques, de la tension

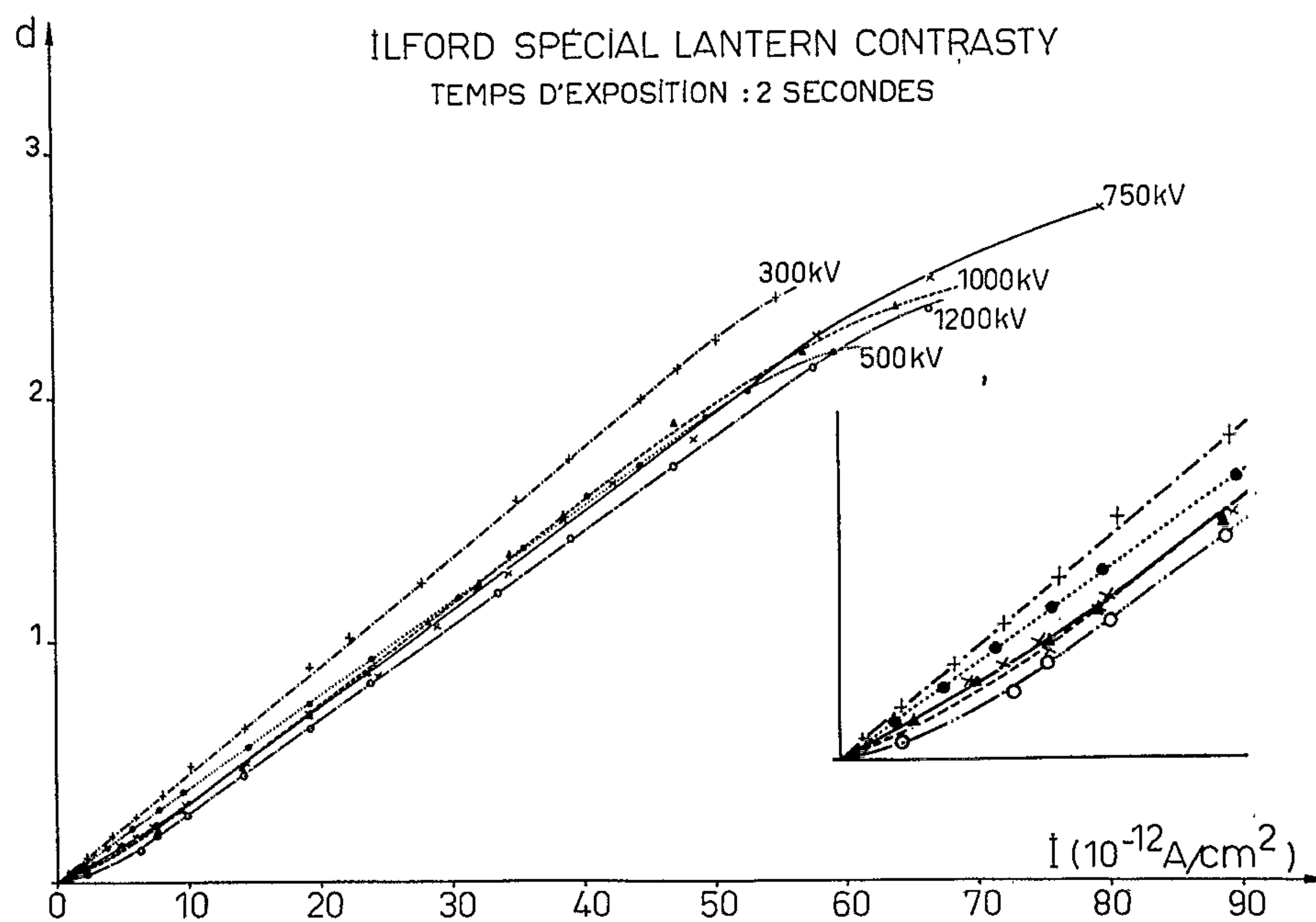


Fig. 4. — *A droite*, vue agrandie du faisceau de courbes au voisinage de l'origine.

accélératrice des électrons. Entre 300 et 1200 kV, k décroît lorsque la tension augmente.

J. Fleeman et F. S. Frank [7] d'une part, R. A. Dudley [8] de l'autre, avec des émulsions différentes, ont obtenu des résultats analogues. En étudiant surtout l'action de rayonnements β, d'énergies comparables, ils ont conclu que la forme des caractéristiques est indépendante de l'énergie des électrons et que le noircissement des films est proportionnel à la dose reçue.

Plaques Special Lantern Contrasty. — La variation du noircissement de ces plaques en fonction de leur éclairement (*fig.* 4) n'obéit plus exactement à ces règles. En effet, elle n'est pas la même suivant qu'on utilise une tension inférieure ou égale à 500 kV ou supérieure ou égale à 750 kV. Dans le premier cas, la densité croît à partir de l'origine propor-

tionnellement à la quantité de charges reçues jusqu'à une densité voisine de 2. Puis la courbe s'infléchit.

De 750 à 1200 kV, la densité n'augmente pas exactement comme le nombre d'électrons qui impressionnent la plaque. Aux très faibles éclairements, la courbe tourne d'abord sa concavité vers les densités positives. Ce n'est qu'à partir d'une densité voisine de 0,2 et jusqu'à 2 environ que le noircissement est proportionnel à l'intensité du faisceau incident. Comme aux autres tensions, la caractéristique cesse ensuite d'être rectiligne.

Ce type de plaques fournit un exemple pour lequel l'allure des caractéristiques n'est plus indépendante de l'énergie des électrons. La modification de forme se produit dans la zone d'énergies où le pouvoir ionisant des électrons est le plus faible. C'est à 1000 kV, tension où il est minimal ([9]), que la déformation de la courbe est la plus marquée.

En outre, dans la zone d'énergies supérieures à 750 keV, la pente de la partie rectiligne des courbes de noircissement ne décroît plus lorsque l'énergie des électrons augmente comme nous l'avons noté avec les plaques nucléaires et avec le même type de plaques au-dessous de 500 keV. Elle croît si la tension accélératrice varie entre 750 et 1000 kV pour diminuer au-delà de cette valeur.

La courbe relative à la tension de 750 kV coupe la courbe analogue pour 500 kV. Celle qu'on obtient à 1000 kV recoupe les deux précédentes. Par contre, à 1200 kV, la caractéristique se place entièrement au-dessous des autres.

Dans une prochaine Communication, nous nous proposons d'effectuer une étude particulière de la sensibilité des émulsions et des écarts à la loi de réciprocité que certaines courbes laissent prévoir.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) G. Dupouy, F. Perrier et L. Durrieu, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2836; G. Dupouy et F. Perrier, *J. Microscopie*, 1, nos 3-4, 1962, p. 167.
([2]) A. Becker et P. Kipphan, *Ann. Phys.*, 10, 1937, p. 15.
([3]) B. von Borries, *Phys. Z.*, 23, 1942, p. 190; *Sc. et Ind. Phot.*, 13, 1942, p. 209.
([4]) R. F. Baker, E. G. Ramberg et J. Hillier, *J. Appl. Phys.*, 13, 1942, p. 450.
([5]) Miss N. Digby, K. Firth et R. J. Hercock, *J. Photo. Sc.*, 1, 1953, p. 194.
([6]) N. Colombie, *Sc. et Ind. Phot.*, 30, 1959, p. 165.
([7]) F. Fleeman et F. S. Frank, *S. Res. Nat. Bur. Std.*, 48, 1952, p. 117.
([8]) R. A. Dudley, *Nucleonics*, 12, 1954, p. 24.
([9]) C. E. K. Mees., *The Theory of the photographic Process*, Macmillan Company, New-York, 1962, chap. 8.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S.*
29, *rue Jeanne-Marvig, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mesures des caractéristiques d'une bouffée de plasma métallique.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli**, **Claude Gormezano** et **Lucien Slama**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit la détermination expérimentale de la densité, de la température et de la vitesse d'expansion d'une bouffée de plasma produite dans des temps inférieurs à 10^{-7} s et d'une façon très reproductible, par l'impact d'un faisceau de laser à rubis sur une lame d'aluminium.

1. *Production de la bouffée. Le dispositif expérimental.* — La bouffée est produite par l'impact du faisceau de lumière d'un laser à rubis monopulse ($P \simeq 1$ MW pendant 30 ns) focalisé par une lentille de distance focale égale à 10 cm; sur une lame d'aluminium (*voir* schéma d'ensemble, *fig.* 1).

La bouffée, durant son expansion, traverse le faisceau d'un laser à gaz fonctionnant en régime continu. Ce faisceau, perpendiculaire au premier, est dirigé tangentiellement à la lame d'aluminium et à 1 mm de celle-ci : il constitue le bras de mesure d'un interféromètre optique à deux voies. Dans la même direction tangentielle et en l'absence du miroir M_1 de l'interféromètre, on peut :

a. soit placer un ensemble de sept sondes électriques, distantes entre elles de 1,5 mm environ, la première sonde étant à 0,2 mm de la cible;

b. soit analyser la lumière provenant de la bouffée avec un spectrographe;

c. soit encore la photographier avec un convertisseur d'images (*fig.* 1).

Une chambre à vide contenant la lame d'aluminium permet de créer la bouffée en présence de gaz dans une gamme de pression allant de l'atmosphère à 0,1 torr.

2. *Paramètres déterminés. Les méthodes de mesure.* — Les paramètres mesurés sont la densité électronique, la vitesse d'expansion et la température.

Pour mesurer la densité, on a utilisé la méthode interférométrique décrite par ailleurs ([1]), utilisant les deux longueurs d'onde de 11 500 et 6 328 Å d'un laser He-Ne. Le faisceau de mesure retraverse le plasma grâce à un miroir plan M_1 (*fig.* 1). A partir du nombre de franges et de l'épaisseur optique du plasma, déterminée grâce au convertisseur d'images, on peut calculer la densité moyenne et son évolution dans le temps.

On peut enfin, de cette dernière mesure, déduire la vitesse de recombinaison.

La vitesse d'expansion a pu être déterminée, soit à partir de l'observation au convertisseur d'images de la bouffée de plasma, soit encore par

les signaux recueillis successivement sur les sept sondes électriques. L'expérience a montré un excellent recoupement entre les deux méthodes.

La température ionique résulte des mesures faites à l'aide d'un spectrographe à réseau Bausch et Lomb (ayant une dispersion de 16 à 18 Å/mm selon la région).

Nous avons utilisé un film très sensible (Royal X Pan) et superposé les spectres de 50 impacts consécutifs. Le spectre a été ensuite analysé au microphotomètre. La température ionique, en particulier dans le vide,

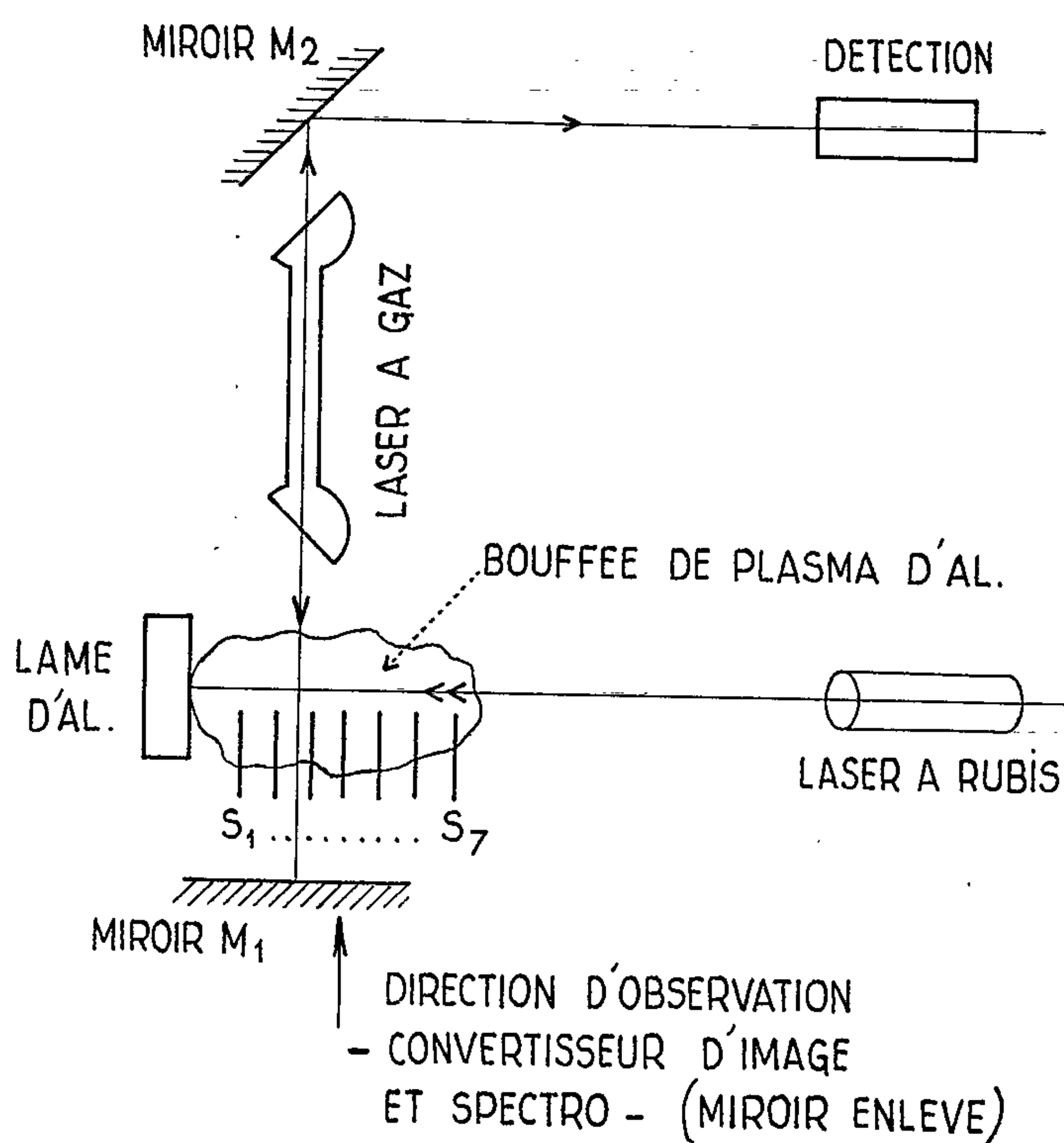


Fig. 1. — Schéma de principe du dispositif expérimental.

cas où il y a peu de recombinaison sur le fond neutre ($N_a = 10^{15}\ a/\text{cm}^3$ pour $N_i = N_e \simeq 10^{17}$ à $10^{19}\ e, i/\text{cm}^3$) est étroitement liée à la vitesse d'expansion de la bouffée ($1/2\ mV^2 = 3/2\ kT$). Il est donc possible de comparer les résultats obtenus par les deux différentes méthodes.

3. *Résultats des mesures expérimentales.* — La figure 2 représente un interférogramme obtenu en travaillant avec la longueur d'onde $\lambda \simeq 1{,}15\ \mu$, pour une bouffée de plasma de largeur maximale égale à 2 mm. La densité calculée à partir de ces données est de $6.10^{17}\ e/\text{cm}^3$.

Le tableau ci-après représente le spectre de la bouffée. On y remarque les deux raies 3 944 et 3 961 Å qui correspondent à l'aluminium excité et aussi les raies Al^+ et Al^{++}.

Spectre de la bouffée de plasma d'aluminium.

	Raies.			
	Al I (3944 et 3951 Å).	Al II_1 (5593 Å).	Al II_2 (4663 Å).	Al III_3 (4529 et 4512 Å).
Énergie (eV)........	3,14	15,47	17,76	20,55
Degré d'ionisation....	Al (excité)	Ionisé (1 fois)	Ionisé (1 fois)	Ionisé (2 fois)

La figure 3 correspond à trois images successives de largeur croissante (1,6, 3,5 et 8 μs), la première prise à l'origine du phénomène, la deuxième après 14 μs et la troisième après 33 μs.

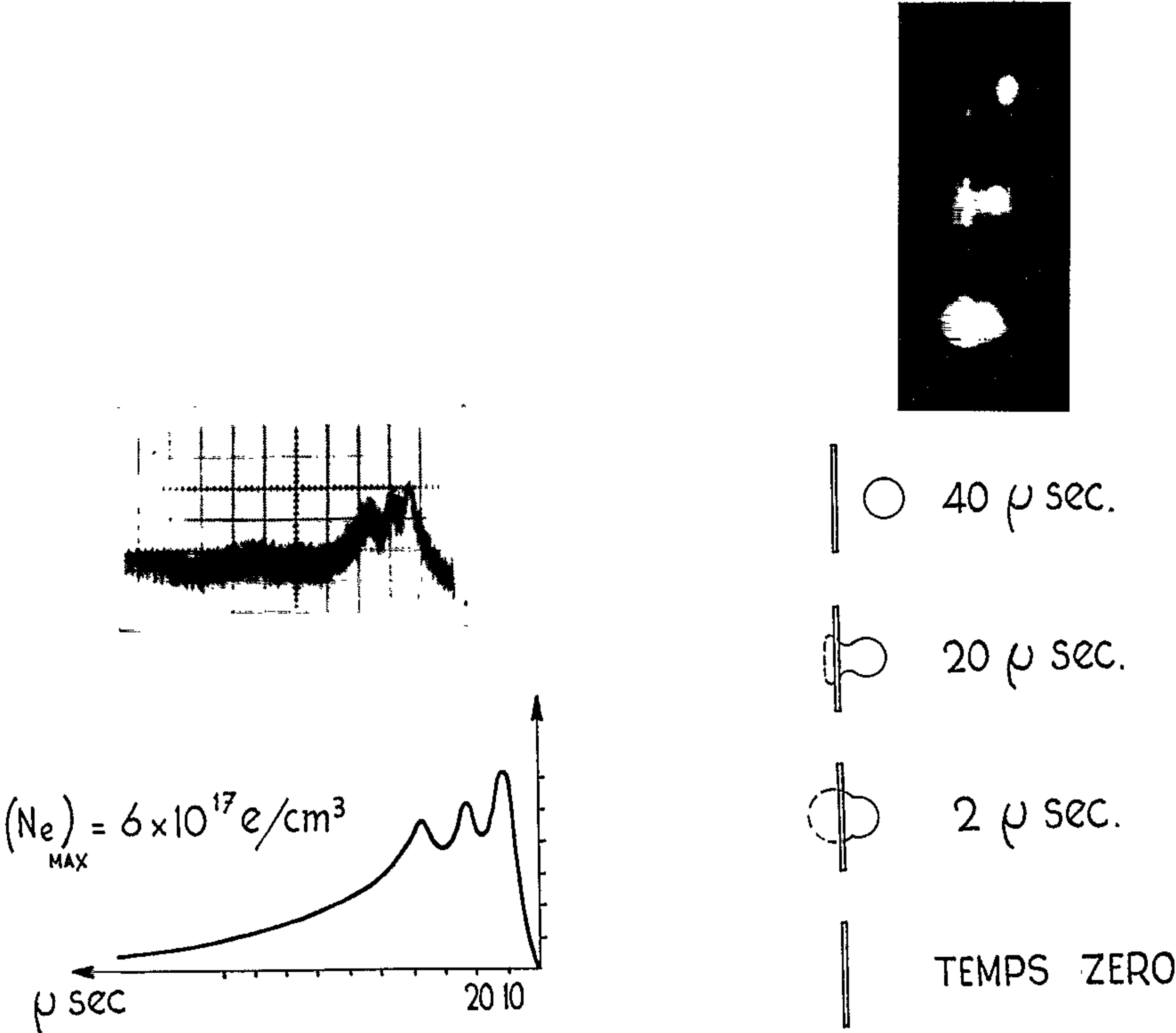


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Mesure de la densité à l'aide du laser He-Ne.

Fig. 3. — Évolution dans le temps de la bouffée de plasma.

Le grandissement de l'appareil est de 3,85. On en déduit l'évolution suivante de la vitesse d'expansion V_{ex} quand l'impact a lieu sur l'aluminium dans l'air à la pression atmosphérique.

Temps (μsec).........	0,1	0,6	2,5	3,5	20	40
V_{ex} (m/s.10^3).........	9	1,4	0,3	0,2	0,03	0,01

Cette variation est parfaitement linéaire sur un graphique $\log V = K \log t$.

La vitesse maximale correspond à une température ionique de 8,1 eV. Cette température est plus faible que celle vue par le spectrographe, parce

que, au bout de 0,1 μs, à cause de la fréquence de collision élevée (libre parcours moyen : 1 μ), il y a eu déjà refroidissement. Pour réduire l'effet des collisions, on peut travailler dans le vide; mais alors la mesure au convertisseur est difficile à cause de la faible luminosité due à la température plus élevée. Nous avons préféré déterminer cette vitesse d'expansion par une autre méthode plus rapide.

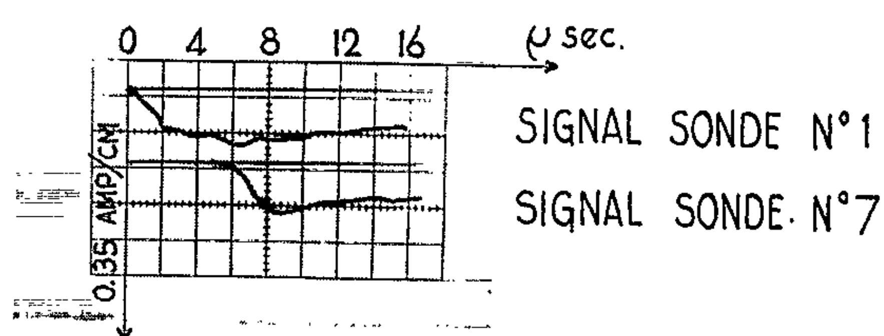


Fig. 4. — Mesure de la vitesse d'expansion.

La figure 4 représente la mesure de la vitesse d'expansion par les signaux détectés sur les sept sondes. Les premières particules arrivent sur la septième sonde 0,3 μs après l'impact laser et le courant atteint son maximum après 0,5 μs. On en déduit que

$$2.10^4 < V_{ex} < 3.3.10^4 \text{ m/s} \qquad \text{soit} \quad 20 \text{ eV} < Ti < 50 \text{ eV},$$

ce qui est bien en plein accord avec les mesures optiques et partiellement avec les mesures moins précises au convertisseur d'images.

La figure 5 enfin, donne une mesure de la survie du plasma.

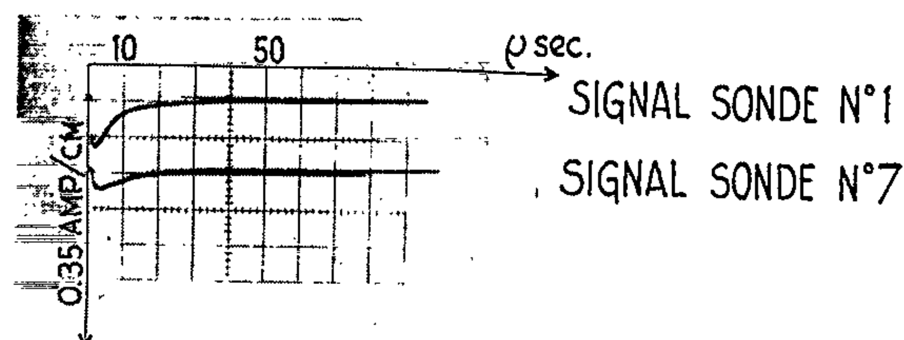


Fig. 5. — Mesure de la vitesse de recombinaison.

Le plasma se refroidit, mais continue à émettre de la lumière pendant un temps très long.

Conclusions. — La méthode permet effectivement d'obtenir des bouffées de plasma dense (des densités de 10^{19} e/cm^3 ont été mesurées).

La température moyenne peut être estimée de 15 à 20 eV pour une énergie de 0,03 J dans le faisceau. Le rendement énergie-plasma/énergie-laser est excellent. Il peut être estimé entre 10 et 50 %.

(*) Séance du 14 juin 1965.

[1] C. Gormezano, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2805.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Services de Physique appliquée,* B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Interprétation des phénomènes liés à l'émission du second harmonique dans un cristal non linéaire excité par la raie* R_1 *d'un laser à rubis.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Viénot** et **Claude Froehly**, présentée par M. Alfred Kastler.

La production du second harmonique lors de la traversée d'un cristal de KDP par un faisceau issu d'un laser à rubis s'accompagne de phénomènes de diffraction observés à l'infini. Ceux-ci peuvent s'expliquer au moyen d'une hypothèse simple sur la répartition d'amplitude dans les régions émissives. Cette hypothèse conduit à des résultats numériques en bon accord avec les mesures effectuées sur les enregistrements photographiques des phénomènes.

1. *Introduction.* — Lorsqu'un cristal non linéaire est traversé par un faisceau cohérent très intense de fréquence optique, les termes du second ordre de la polarisation induite correspondent à l'émission du second harmonique. Le but de l'étude entreprise est d'établir des relations entre la région émissive à l'intérieur du cristal (KDP) et certains caractères du faisceau émergent. L'émission du second harmonique de la raie R_1 (laser à rubis) conduit à des phénomènes d'interférence et de diffraction qui ne s'expliquent que partiellement au moyen d'hypothèses simples.

2. *Hypothèses.* — Les franges d'interférence et de diffraction observables en second harmonique dans la région du cône d'émission indiquée sur la figure 1, sont calculables à partir des sources élémentaires induites à l'intérieur du cristal par le faisceau incident.

1° L'hypothèse de Franken [1] consiste à supposer une onde plane, illimitée, tombant sur le cristal. Les effets de diffusion au voisinage de la trajectoire géométrique sont négligés, c'est-à-dire qu'un rayon se conserve au cours de son cheminement à travers le cristal : un point de la face de sortie ne reçoit que l'amplitude produite suivant des points alignés, constituant la trajectoire aboutissant, dans le milieu non linéaire, au point considéré.

2° Dans notre hypothèse, nous considérons le faisceau qui, à partir d'un seul rayon, dissipe l'amplitude du second harmonique. L'énergie ne reste pas nécessairement confinée dans un pinceau étroit. Cependant, les conditions aux limites restent compatibles avec celles de Franken, au moins en première approximation : les effets de diffraction dus à la limitation transversale des faisceaux sont faibles, pour les dimensions habituelles, comparés à ceux observés. D'autre part, l'hypothèse est encore applicable lorsque l'onde incidente est sphérique, limitée dans un cône d'angle faible.

A la distance x, comptée à partir de la face d'entrée du cristal, la composante non linéaire de polarisation étant donnée, pour une amplitude incidente unité, par $P(x) = \exp\{-j.2k_1x\}$, l'amplitude élémentaire diffractée

par l'élément dx, dans la direction α, s'écrit (*fig.* 2) :

$$dA(x, \alpha) = \exp\{-jk_2(r_0 - x\cos\alpha)\}, \tag{1}$$

où $(r_0 - x\cos\alpha)$ représente la différence de marche entre le rayon issu de M et le rayon issu de l'origine O. Soit n_0^1 l'indice ordinaire pour la raie R_1 (6 943 Å) et n_2^2 l'indice extraordinaire pour le second harmonique (3 471 Å), on utilisera aussi la notation $n(\alpha)$ pour montrer l'interdépendance de l'indice et de la direction considérée. En posant $k_1 = \omega_1 n_0^1/c$ et $k_2 = \omega_2 n_2^2/c$, la répartition d'amplitude à l'extérieur du cristal est fonction de α :

$$A(\alpha) = 2\frac{\sin\dfrac{(2k_1 - k_2\cos_2^2\alpha)\,l}{2}}{2k_1 - k_2\cos_2^2\alpha}\exp\left\{-j\left[k_2 r_0 + \frac{(2k_1 - k_2\cos n_2^2\alpha)\,l}{2}\right]\right\}. \tag{2}$$

L'approximation $\cos n_2^2\alpha = 1$ étant justifiée dans nos conditions expérimentales (α très faible), l'expression de l'intensité,

$$I(\alpha) = |A|^2 = \frac{\sin^2\dfrac{\{n_0^1 - n(\alpha)\}\,\omega_1 l}{c}}{\{n_0^1 - n(\alpha)\}^2}, \tag{3}$$

ne dépend que de l'indice extraordinaire, pour le violet, dans la direction α.

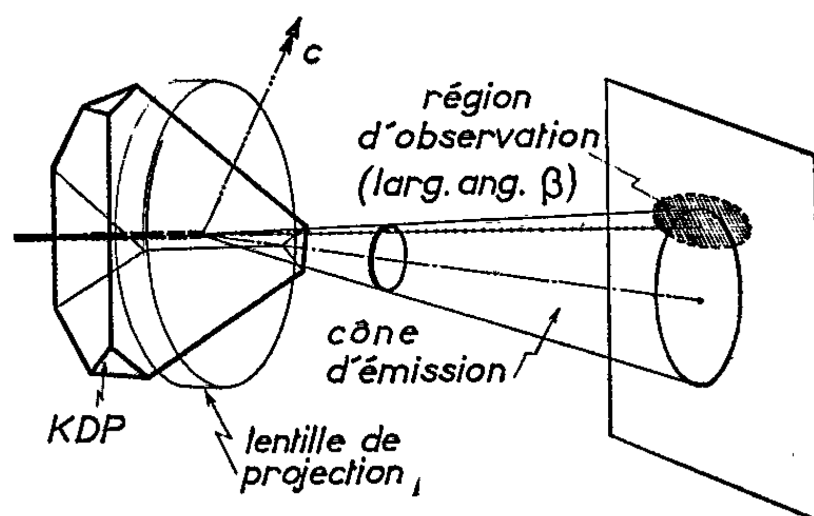


Fig. 1.

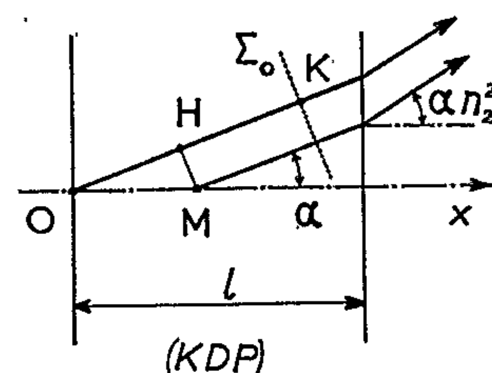


Fig. 2.

3. *Résultats expérimentaux, validité de l'hypothèse.* — L'intensité s'annule dans les directions pour lesquelles $n_0^1 - n(\alpha) = m\lambda/2l$, m étant un entier non nul et λ la longueur d'onde dans le vide du faisceau laser incident. Si $dn/d\alpha$ est à peu près constant, les franges parallèles interprétées par la relations (2) sont équidistantes et leur écartement angulaire vaut

$$\Delta\alpha = \lambda\left(2l\frac{dn}{d\alpha}\right)^{-1}, \qquad \text{avec} \quad \frac{dn}{d\alpha} = -(\alpha - \psi_0)\sin 2\psi.$$

Cette expression est obtenue en considérant l'ellipsoïde des indices en coordonnées polaires et en remarquant que $dn/d\alpha = dn/d\psi$; ψ, angle de l'émergent avec l'axe optique, joue le rôle de coordonnée polaire. $\psi_0 = 51°$ est l'angle pour lequel $n_2^2 = n_0^1$.

Les photographies (*fig.* 3) sont prises dans la région d'observation indiquée (*fig.* 2). La valeur de l'interfrange, 14.10^{-4} rad, est celle déterminée par le calcul. Le fait que l'intensité ne dépende que de la direction d'enregistrement rejoint les conclusions obtenues à partir de l'hypothèse de Franken; les phénomènes sont décrits de la même manière, au moins tant que $\cos n_2^2 \alpha = 1$. En fait, les directions émergentes correspondant à un



Fig. 3 *a* ($\beta = 0°$). Fig. 3 *b* ($\beta = 2°50'$). Fig. 3 *c* ($\beta = 7°$).

phénomène observable couvrent un domaine de α plus étendu que l'ouverture du cône incident, mais nous n'avons pu, jusqu'ici, expliquer l'absence de franges pour des ouvertures importantes. Enfin, il nous paraît vraisemblable que la diffusion joue un rôle prépondérant, se traduisant par une modification qualitative du phénomène dans notre approche expérimentale.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. FRANKEN, *Int. Summer School on Lasers*, Gand, juillet 1964.

(*Laboratoire de Physique générale et Optique, Université de Besançon, La Bouloie, Besançon.*)

LUMINESCENCE. — *Luminescence de* CuCl *à* 4,2°K *excitée par un laser déclenché.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine, André Mysyrowicz, Jean-Bernard Grun** et **Robert Heimburger**, présentée par M. Jean Lecomte.

La luminescence de CuCl à 4,2°K, excitée par un processus d'absorption simultanée de deux photons, émis par un laser à rubis a été observée. Son spectre est différent de celui obtenu par excitation en faisant intervenir l'absorption d'un seul photon ultraviolet. Plusieurs bandes nouvelles sont mesurées dans le premier cas; elles sont fortement décalées vers les petites énergies par rapport à celles qu'on observe dans le deuxième cas (usuel).

La luminescence de CuCl, excitée par un procédé usuel d'absorption d'un seul photon, a été étudiée en détail [(1) à (4)].

Le spectre d'émission est le même quelle que soit la fréquence de l'excitation (pourvu qu'elle soit absorbée), mais des variations importantes de l'intensité relative des raies peuvent apparaître, selon que l'échantillon étudié est un monocristal ou une couche sublimée.

Le spectre d'émission est formé de trois groupes de raies. Dans chacun de ces groupes, la raie prédominante a été caractérisée par les fréquences respectives ν_1, ν_2, ν_3 (*fig.* 1).

Le groupe ν_2 est le plus intense. Il est formé à 4,2°K de deux raies larges ($\nu_2 = 25\,653$ cm^{-1} et $\nu'_2 = 25\,696$ cm^{-1}) décalées par rapport à la raie d'absorption fine ($\nu_0 = 25\,865$ cm^{-1}) de 212 et 169 cm^{-1} respectivement, fréquences qu'on a rapprochées de celles des phonons longitudinaux et transversaux. Quelques raies fines et faibles accompagnent ces raies.

Les premier et troisième groupes sont composés de raies fines et faibles dont on a donné une interprétation [(1), (2), (3)].

Enfin on observe parfois un spectre d'émission continu de plus faible énergie qui présente des bandes équidistantes séparées d'environ 220 cm^{-1} (non représenté sur la figure 1).

Résultats expérimentaux. — Nous nous sommes proposé d'étudier la luminescence d'échantillons de CuCl, excitée par les éclairs d'un laser déclenché C. G. E. à rubis de fréquence $\nu^L = 14\,403$ cm^{-1} et de puissance de crête 5.10^7 W.

L'échantillon de CuCl, préparé par l'un de nous, était plongé dans l'hélium liquide (4,2°K). Il a été étudié de la manière suivante :

a. La luminescence de l'échantillon a d'abord été excitée par la lumière ultraviolette filtrée d'une lampe SP 500. Le spectre d'émission d'une plage délimitée avec soin a été photographié avec un spectrographe Spex.

b. La même plage du cristal a été soumise à plusieurs reprises aux éclairs focalisés du laser. On a observé, avec le même spectrographe, un spectre de luminescence.

c. On a à nouveau excité dans les conditions de *a* la luminescence de la même plage de l'échantillon.

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 2 (*a*, *b*, *c*). Ils sont reproductibles.

a. On constate, qu'avec les monocristaux et les poses utilisées, la luminescence observée en (*a*) n'est composée que de la raie ν_2 bien connue. Un épaulement indique faiblement la raie ν'_2. Les raies du groupe ν_1 et ν_3 ne sont pas observées dans ces conditions.

b. On observe par photographies cumulatives sur quelques éclairs laser, une luminescence composée de trois groupes de raies larges, qui peuvent être caractérisées chacun par une raie prépondérante, $\nu_1^L = 25\,628$ cm^{-1}, $\nu_2^L = 25\,505$ cm^{-1} et $\nu_3^L = 25\,368$ cm^{-1}.

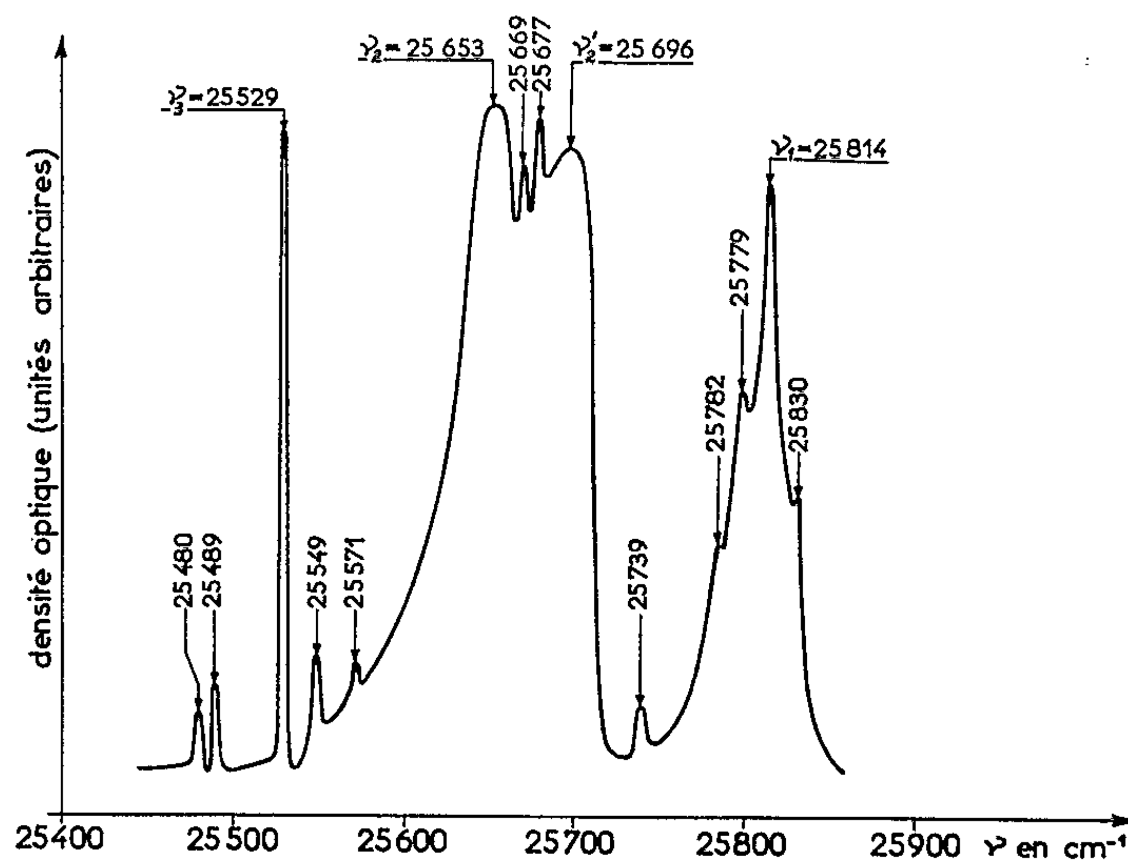


Fig. 1. — Spectre de la luminescence de CuCl à 4,2°K observé précédemment [(1), (2), (3)].

Ces raies s'accompagnent de nombreuses raies plus faibles. L'ensemble du spectre de luminescence est fortement déplacé par rapport au spectre obtenu en (*a*).

c. Une nouvelle excitation avec de la lumière ultraviolette donne le même spectre qu'en (*a*), pourvu que le nombre d'éclairs envoyé sur le cristal reste faible.

Quand on expose le cristal à de nombreux éclairs laser, les spectres observés en (*b*) et (*c*) évoluent. Ce phénomène fera l'objet d'une prochaine publication.

Discussion. — Il résulte de ces observations qu'à la température de l'hélium liquide, un cristal de CuCl présente une luminescence assez intense lorsqu'il est excité par des éclairs d'un laser du rubis. Comme la fréquence

laser tombe dans la région de transparence du cristal, cette luminescence est due, soit à l'absorption simultanée de deux photons, ce qui correspondrait à une fréquence $2\nu_L = 28\,806\ \text{cm}^{-1}$ suffisante pour exciter la luminescence de CuCl, soit par le mécanisme primaire de doublement de la fréquence laser dans CuCl (ce cristal est piézoélectrique) et absorption consécutive de cette fréquence. Comme toutefois les échantillons utilisés étaient formés de plusieurs monocristaux orientés au hasard, cette dernière hypothèse paraît peu probable.

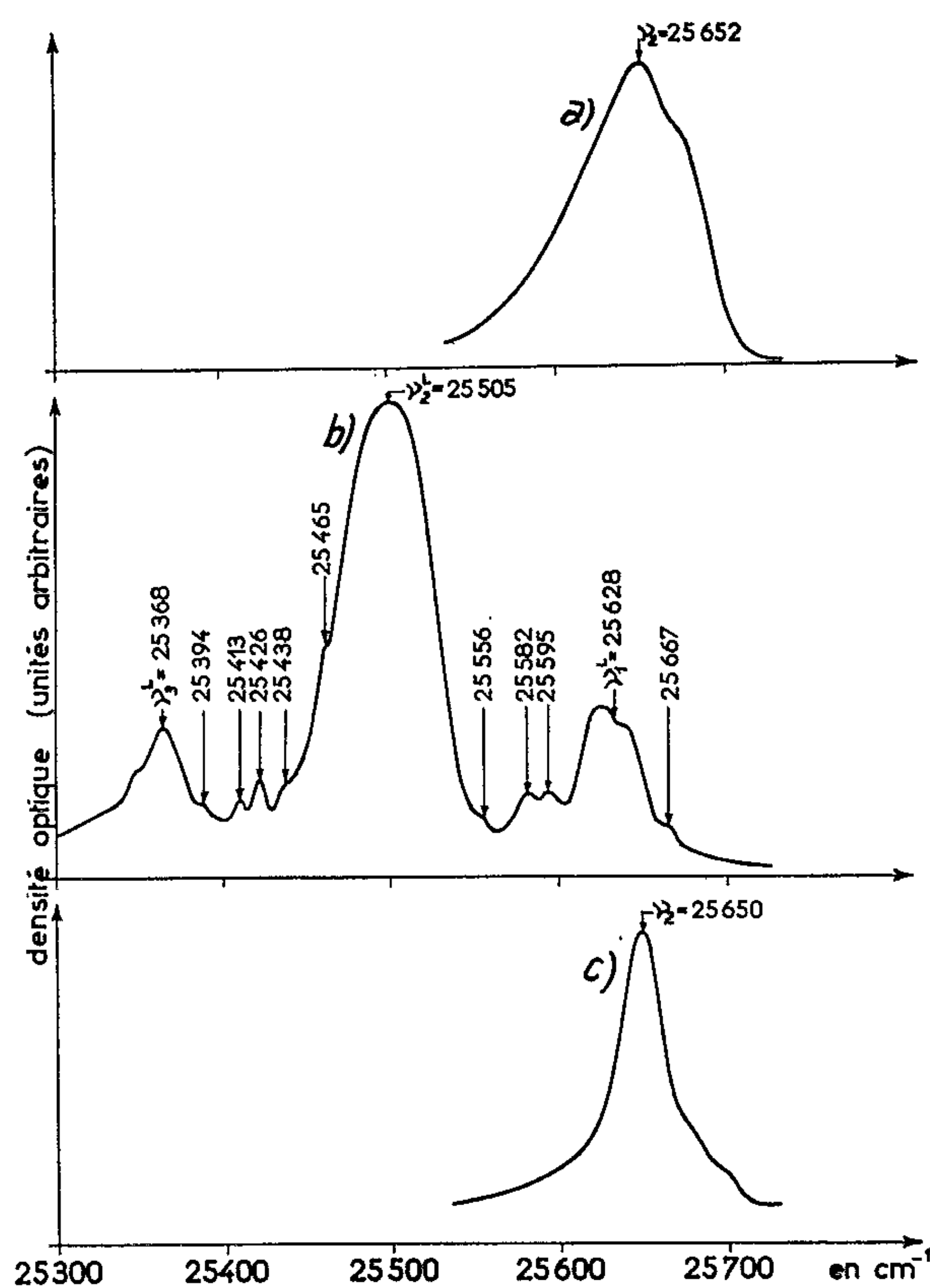


Fig. 2. — Spectre de luminescence de monocristaux de CuCl à 4,2°K.
(*a*) avant; (*b*) pendant; (*c*) après exposition aux éclairs laser.
(*a*) et (*c*) sont obtenus par irradiation usuelle dans l'ultraviolet;
(*b*) est obtenu par absorption simultanée de deux photons laser.

Nous devons remarquer que le spectre obtenu en (*b*) par excitation laser diffère complètement des spectres (*a*) et (*c*) obtenus par excitation usuelle. Le spectre (*fig.* 2 *b*) se trouve fortement déplacé vers les faibles énergies par rapport à (*a*) et (*c*). Le déplacement par rapport à ν_0 du cristal non perturbé est $\delta\nu_1 = 237\ \text{cm}^{-1}$, $\delta\nu_2 = 360\ \text{cm}^{-1}$ et $\delta\nu_3 = 497\ \text{cm}^{-1}$. Les trois raies prépondérantes sont équidistantes à 10 % près, $\nu_1^L - \nu_2^L = 123\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_2^L - \nu_3^L = 137\ \text{cm}^{-1}$. Ces écarts ne semblent pas

être en rapport simple avec les phonons caractéristiques du cristal non perturbé. Par ailleurs, le spectre observé n'a aucun rapport avec le spectre de luminescence du cristal non perturbé à plus hautes températures.

Le spectre obtenu par excitation par éclair laser présente un aspect similaire à la figure 1, mais est déplacé. Toutefois, le déplacement des raies $\nu_1 - \nu_1^L = 161\ \text{cm}^{-1}$; $\nu_2 - \nu_2^L = 150\ \text{cm}^{-1}$; $\nu_3 - \nu_3^L = 186\ \text{cm}^{-1}$ n'est pas le même. Les deux premières différences sont assez voisines du photon transversal $169\ \text{cm}^{-1}$, mais la troisième différence est intermédiaire entre le phonon transversal et le phonon longitudinal ($212\ \text{cm}^{-1}$). Mais ces phonons sont relatifs au cristal non perturbé. La ressemblance relevée pourrait toutefois être fortuite.

L'effet trouvé ne semble pas avoir été prévu par une théorie connue. La différence entre (*a*) et (*c*), d'une part, et (*b*), d'autre part, semble indiquer que le cristal se trouve fortement modifié pendant le passage des éclairs laser, mais que ces modifications ne sont pas durables tant que le nombre d'éclairs reste faible. Tout se passe comme si la différence d'énergie, entre la bande de valence et de conduction, était diminuée pendant le passage des éclairs laser ou les niveaux excitoniques déplacés vers les petites énergies. On pourrait se demander si la création de nombreux excitons par l'éclair laser n'introduirait pas une interaction entre ceux-ci, qui abaisserait leur énergie.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) S. Nikitine, J. Ringeissen et M. Certier, *Acta Physica Polonica*, 26, 1964, p. 745.
(2) S. Nikitine, J. Ringeissen et C. Sennett, Communication au 7e *Congrès international de Physique des semi-conducteurs* (*Recombinaison Radiative dans les semi-conducteurs*), Paris, 1964, p. 279.
(3) S. Nikitine et J. Ringeissen, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 171.
(4) M. Ueta, T. Goto et T. Yashiro to be published in *J. Phys. Soc. of Japan*.
(5) R. Braunstein et N. Ockman, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. A 499.
(6) D. R. Hotchkiss, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2455.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, Faculté des Sciences, 5, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La désintégration de l'erbium* 169. Note (*) de M. **Jean-Claude Duperrin** et Mme **Andrée Gizon-Juillard**, transmise par M. Louis Néel.

L'analyse des électrons de conversion M de la transition de 8,42 keV fournit un rapport de mélange E_2/M_1 de $(1,4 \pm 0,3).10^{-3}$. Le rapport d'embranchement du spectre β au niveau de 8,42 keV est de (45 ± 5) %.

L'erbium 169 se désintègre par émission β^- avec une période admise de 9,4 jours [1] vers les deux premiers niveaux de la bande de rotation fondamentale du ^{169}Tm [2]. La désintégration a été étudiée aussi par Bisi et coll. [3] qui indiquent une énergie maximale de 340 keV. Le premier niveau excité du ^{169}Tm à 8,42 keV se désexcite principalement par émission d'électrons de conversion dans les sous-couches M, N, O dont l'énergie est très faible.

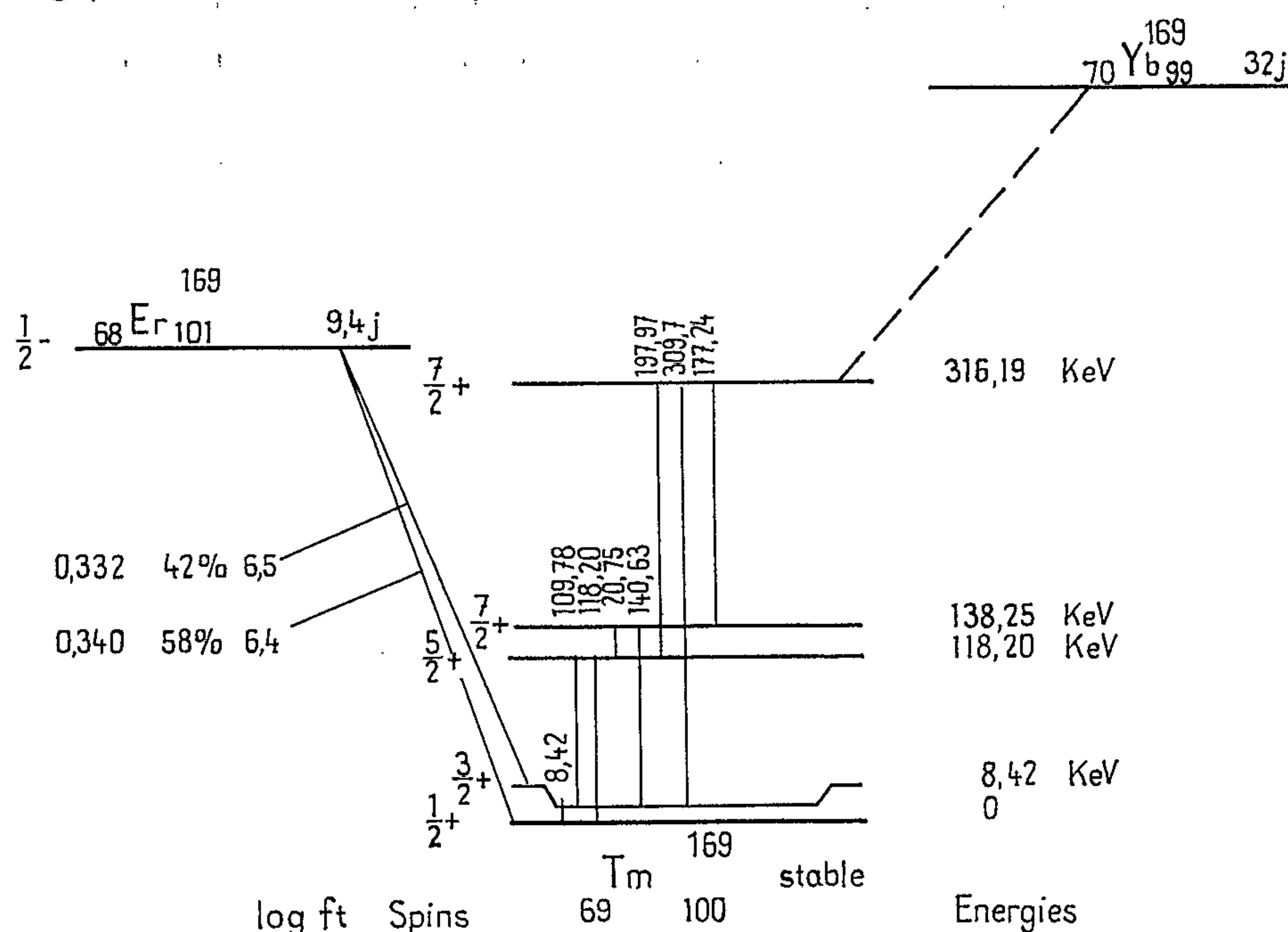


Fig. 1.

Nous avons repris cette étude en utilisant de l'erbium enrichi en isotope 168 à 76,9 %, irradié dans les réacteurs du Centre d'Études nucléaires de Grenoble à des flux de 2.10^{13} à 7.10^{13} n/cm^2.s. Pour certaines sources, une séparation chromatographique a été effectuée, éliminant ainsi le ^{170}Tm qui se forme dans la source, soit à partir de ^{169}Tm initialement présent comme impureté, soit par double capture. Les durées d'irradiation étaient de 21 jours. Les sources ont été obtenues par évaporation sous vide sur des supports de formvar de 20 μg/cm^2 et ont été étudiées au

spectromètre magnétique $\pi\sqrt{2}$, sans fer, du laboratoire ([4]). Les fenêtres du compteur, transparentes jusque vers 1,5 keV, n'ont pas nécessité l'emploi de la post-accélération. Les corrections de fenêtre étaient inférieures à 20 %.

Le spectre β (*fig.* 1) se compose de deux branches d'énergies très voisines et la séparation du diagramme de Kurie s'avère impossible. Le diagramme est représenté (*fig.* 2) pour une source assez intense : la

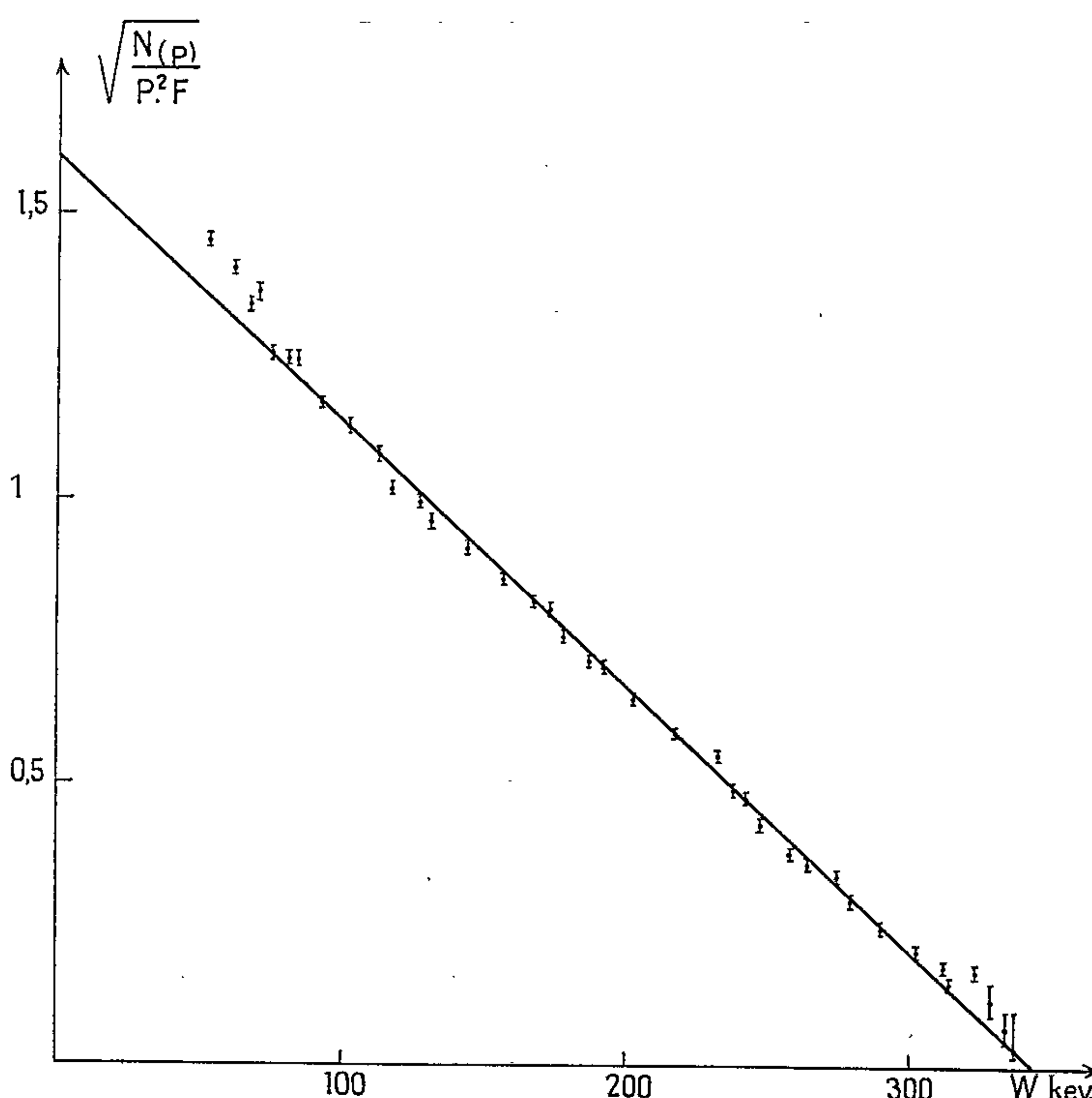


Fig. 2.

courbure en dessous de 80 keV montre que l'épaisseur de la source n'est pas négligeable. L'énergie maximale obtenue est 344 ± 3 keV. La forme du spectre semble voisine d'une transition permise.

Les raies de conversion, principalement les raies M, ont été étudiées sur diverses sources avec des pouvoirs de résolution théoriques de $1,6.10^{-3}$ à 7.10^{-3} ; les largeurs de raies observées sont très augmentées par l'épaisseur des sources, d'où une difficulté pour l'estimation de leur aire. La figure 3 représente le groupe des raies de conversion pour un pouvoir de résolution effectif de $1,5.10^{-2}$, les raies M_{IV} et M_V ne sont pas visibles. L'analyse des groupes de raies fournies par diverses sources, donne finalement :

$$M_I / M_{II} / M_{III} / M_{IV,V} = 1 / 0,33 \pm 0,06 / 0,39 \pm 0,06 / < 0,01.$$

Les coefficients de conversion théoriques doivent être extrapolés à partir des valeurs tirées des tables de Rose ([5]).

Nous avons admis les valeurs

$h\nu = 8,42$ keV

Raies.....	M_I.	M_{II}.	M_{III}.	M_{IV}.	M_V.
M_1..........	220	24	3,6	1,1	0,55
E_2..........	11,8	32.000	64.000	2.300	1.800

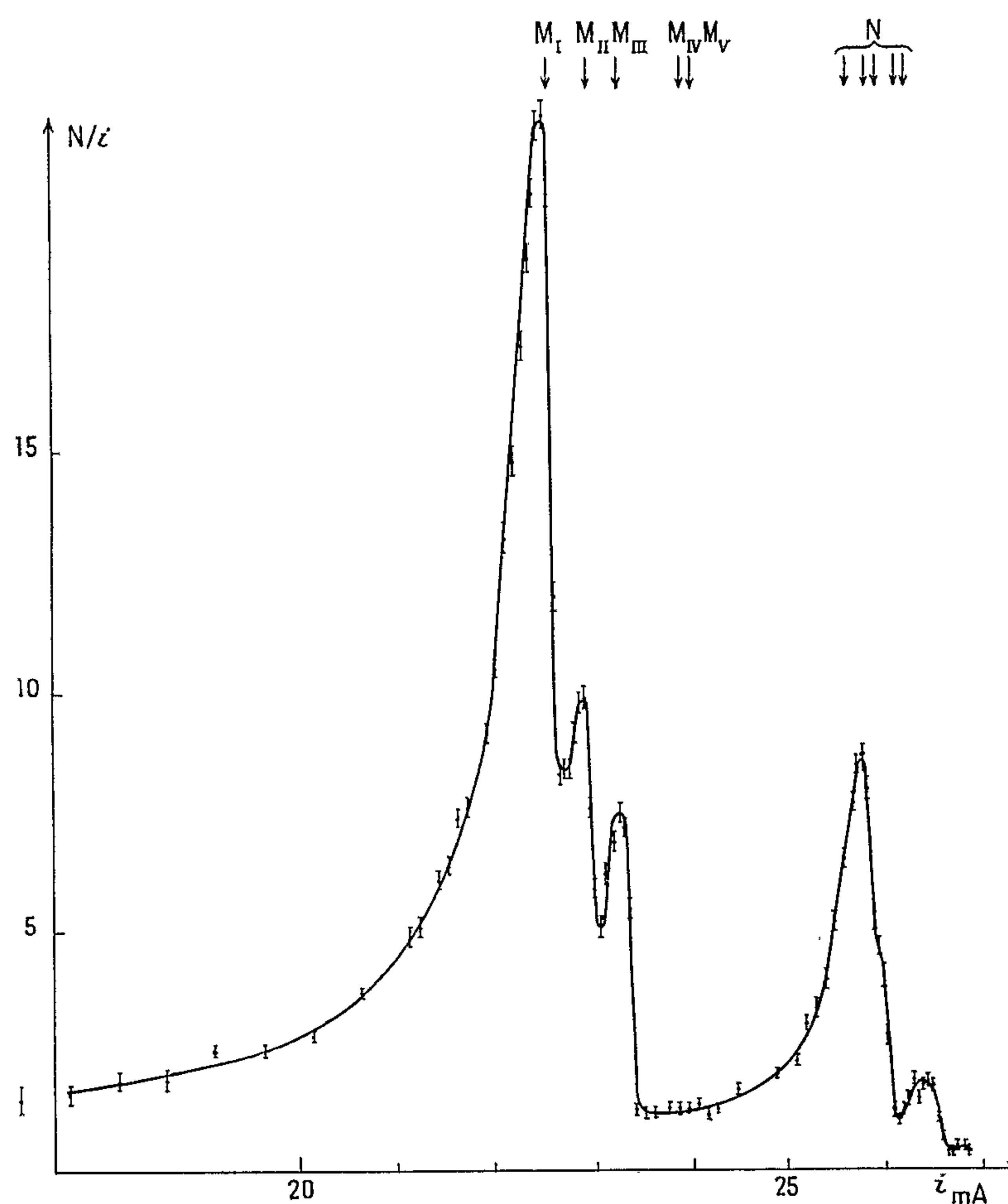


Fig. 3.

On en déduit un rapport de mélange

$$\delta^2 = \frac{E_2}{M_1} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}.$$

Cette valeur est un peu plus élevée que celle donnée par Kankeleit et coll. [6] : $0,9 \cdot 10^{-3}$, mais non incompatible avec elle. Shliagin et coll. [7] indiquent simplement que δ^2 est inférieur à $3 \cdot 10^{-2}$. En recalculant les intensités des raies avec ce dernier rapport δ^2 on obtient :

$$M_I / M_{II} / M_{III} / M_{IV} / M_V = 1 / 0,31 / 0,42 / 0,019 / 0,013.$$

Les écarts avec les valeurs expérimentales ci-dessus, restent dans les limites de l'erreur et peuvent être attribués partiellement aux incertitudes sur les coefficients de conversion théoriques. L'intensité des raies M_{IV} et M_V est nettement inférieure à celle indiquée par Shliagin dans la désintégration $^{169}Yb \rightarrow {}^{169}Tm$, mais la présence d'un groupe Auger L important rend alors l'attribution des intensités incertaine.

Le rapport M/N estimé d'après plusieurs sources est égal à $3{,}5 \pm 0{,}05$, également assez différent de la valeur 2,66 donnée par Shliagin.

Le coefficient de conversion M est très élevé et a fait l'objet de deux mesures assez divergentes : $\alpha_{M+N} = 106 \pm 6$ par Charpak et Suzor [8] au moyen d'un compteur proportionnel; $\alpha_{total} = 305 \pm 35$ par Kankeleit [6] au moyen de l'effet Mossbauer. Malgré cette incertitude, l'intensité des raies de conversion est égale à moins de 1 % près à celle de la branche β alimentant le niveau de 8,42 keV. Nous obtenons donc le rapport d'embranchement par le rapport (aire raies/aire spectre); les valeurs sont assez dispersées, l'épaisseur des sources pouvant étouffer beaucoup les raies de très basse énergie. Les valeurs obtenues avec les sources les plus minces nous donnent $p = (45 \pm 5)$ %. Charpak et Suzor [7] donnent $p = (42 \pm 1)$ % Hatch et Boehm [2] $p = 15$ %. Il semble qu'une mesure de l'intensité des photons serait intéressante. Les intensités quasi égales des deux branches ne permettent pas de conclure sur les contributions des divers éléments de matrice β; cependant le modèle unifié donnerait $p = 66$ % pour les éléments d'ordre tensoriel 1; il y a donc une contribution importante des éléments d'ordre 0 pour la transition au fondamental, qui croît avec la proportion d'élément B_{ij} qu'on admet dans la transition au niveau de 8,42 keV.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) B. H. KETELLE et W. C. PEACOCK, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 1269 A.
(2) E. N. HATCH et F. BOEHM, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 1956, p. 390.
(3) S. BISI, S. TERRANI et L. ZAPPA, *Nuovo Cimento*, 4, n° 4, 1956, p. 758.
(4) A. MOUSSA et J. B. BELLICARD, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 85 A.
(5) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficients*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1958.
(6) E. KANKELEIT, F. BOEHM et R. HAGER, *Phys. Rev.*, 134, 4 B, 1964, p. 747.
(7) K. N. SHLIAGIN et P. S. SAMOÏLOV, *Sov. Physics J. E. T. P.*, 34, 1958, p. 20.
(8) G. CHARPAK et F. SUZOR, *J. Phys. Rad.*, 20, 1956, p. 513.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire, Faculté des Sciences, et Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'énergie de solvatation.*
Note (*) de M. **Issam Jano**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'énergie de solvatation affecte, d'une façon assez importante les propriétés chimiques et physiques des substances en solution. Le calcul de cette énergie par des méthodes purement quantiques est compliqué. Toutefois, la formule électrostatique de Born est souvent utilisée pour calculer l'énergie de solvatation des ions monoatomiques. Des extensions plus ou moins arbitraires, de cette formule ont été suggérées pour représenter l'énergie de solvatation des ions polyatomiques. La formule proposée par Hoijtink et coll. ([1]).

$$(1) \qquad -E_{sol} = \left[\sum_{p} \frac{Q_p^2}{2r_p} + \sum_{p<q} \frac{Q_p Q_q}{r_{pq}}\right]\left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

semble pouvoir refléter les variations de l'énergie de solvatation d'un grand nombre des ions moléculaires [([2]), ([3])]. Cette équation (1) suggère l'idée que l'ion polyatomique pourrait être considéré comme équivalent à une distribution de charges nettes baignant dans le solvant; celui-ci étant considéré comme un milieu diélectrique parfait. Partant de cette hypothèse nous dérivons une relation du même genre que celle de l'équation (1).

L'énergie électrostatique d'une distribution de charges $\rho(M)$ est donnée par la relation suivante :

$$(2) \qquad W = \frac{1}{2D}\int \rho(M) \times V(M)\, dv,$$

où $V(M)$ est le potentiel au point M, et D la constante diélectrique du milieu. L'énergie de solvatation sera donnée par la différence entre la valeur de W dans le vide ($D = 1$) et celle dans le milieu diélectrique :

$$(3) \qquad -E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\int \rho(M) \times V(M)\, dv.$$

Nous définissons la distribution de charge nette $\rho(M)$ correspondante à une particule quelconque, par la relation suivante :

$$(4) \qquad \rho(M) = \int \Phi^0 \sum_{\nu} \delta(M - M_\nu)\, \Phi^0\, dv - \int \Phi^r \sum_{\mu} \delta(M - M_\mu)\, \Phi^r\, dv,$$

où $\delta(M\text{-}M_\nu)$ est la fonction delta de Dirac, Φ^0 une fonction qui donnerait, si elle était la fonction d'onde de la particule considérée, une distribution de charges électroniques, Q_M^0, telle que $Q_p^0 = -\sigma_p$, où σ_p est la charge (positive) du cœur p, et Φ^r la fonction d'onde actuelle de la particule. Par exemple, si la particule est l'ion d'un hydrocarbure, Φ^0 sera la fonction d'onde de la molécule neutre correspondante, et Φ^r celle de l'ion.

Dans la méthode du champ autocohérent, les fonctions Φ^0 et Φ^r sont représentées chacune par un déterminant, et la densité de charge nette est dans ce cas donnée par

$$(5)\qquad \rho(M) = \sum_i n_i \varphi_i^{0*}(M) - \sum_j n_j \varphi_j^{r*}(M),$$

où les φ_i^0 sont les orbitales moléculaires du déterminant Φ^0, et φ_j^r celle de Φ^r, n_i ou n_j est égale à 1 ou 2 selon que l'orbitale correspondante soit une fois ou deux fois occupée. Le potentiel créé au point M_1 par la distribution $\rho(M)$, équation (5) est

$$(6)\qquad V(M_1) \int \frac{\rho(M_2)}{r_{12}} dv_2 = \sum_i n_i \int \frac{\varphi_i^{0*}(M_2)}{r_{12}} dv_2 - \sum_j n_j \int \frac{\varphi_j^{r*}(M_2)}{r_{12}} dv_2,$$

où r_{12} est la distance entre le point M_1 et le point courant M_2. A l'aide des relations (6) et (5), l'équation (3) donne

$$(7)\qquad -E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\Bigg[\sum_{i,i'} n_i n_{i'} (\varphi_i^0 \varphi_i^0 \mid \varphi_{i'}^0 \varphi_{i'}^0) + \sum_{j,j'} n_j n_{j'} (\varphi_j^r \varphi_j^r \mid \varphi_{j'}^r \varphi_{j'}^r) - 2 \sum_{i,j} n_i n_j (\varphi_i^0 \varphi_i^0 \mid \varphi_j^r \varphi_j^r)\Bigg].$$

Si l'on utilise l'approximation L. C. A. O. avec l'approximation de recouvrement différentiel nul, on obtient

$$(8)\qquad -E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_{p,q} [Q_p^0 Q_q^0 + Q_p^r Q_q^r - 2 Q_p^0 Q_q^r]\,(pp \mid qq),$$

où les Q_p^0 sont les charges des centres atomiques p correspondantes à la fonction Φ^0, les Q_p^r celles correspondantes à la fonction, Φ^r et $(pp \mid qq)$ l'intégrale atomique bicentrique. En remarquant que

$$\sum_{p,q} - 2 Q_p^0 Q_q^r = \sum_{p,q} [- Q_p^0 Q_q^r - Q_q^0 Q_p^r],$$

on peut transformer (8) de la façon suivante :

$$-E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_{p,q} (Q_p^0 - Q_p^r)(Q_q^0 - Q_q^r)\,(pp \mid qq).$$

Étant donné que $Q_p^0 - Q_p^r$ est, par définition, la charge nette ${}^nQ_p$ du centre p, on peut écrire

$$-E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_{p,q} {}^nQ_p \times {}^nQ_q\,(pp \mid qq)$$

ou bien encore

$$(9)\qquad -E_{sol} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left[\sum_p {}^nQ_p^2\,(pp \mid qq) + 2 \sum_{p<q} {}^nQ_p \times {}^nQ_q\,(pp \mid qq)\right].$$

Cette formule peut être mise sous forme de l'équation (1). En effet, l'expression suivante donne une valeur approchée de l'intégrale $(pp|qq)$

$$(pp|qq) \approx \frac{1}{r_{pq}} \quad (u. a.),$$

où r_{pq} est la distance entre les centres p et q. Quant à l'intégrale monocentrique, elle peut être mise, d'après l'analyse dimensionnelle, égale à

$$(pp|qq) = \frac{1}{r_p} \quad (u. a.),$$

où r_p est un « rayon » correspondant au centre p. Par exemple, si p est un carbone, l'intégrale $(pp|qq) = 10{,}53$ eV de Pariser et Parr donne $r_p = 1{,}36$ Å. Cette valeur est à comparer avec celle déterminée empiriquement et utilisée par Peradejordi [2], $r = 1{,}22 + \varepsilon$, où ε égale à 0,85 Å si ${}^nQ_p$ est positive, ou 0,10 Å si ${}^nQ_p$ est négative.

Cas particulier. — Dans le cas des hydrocarbures, si l'on considère que la charge nette de l'ion vient principalement de la dernière orbitale φ_0 une fois occupée l'équation (7) se réduit à

$$-E_{sol} \approx \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{J_{00}}{2}, \tag{10}$$

où J_{00} est l'intégrale coulombienne portant sur φ_0.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. J. HOIJTINK et coll., *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1956, p. 487.

(2) F. PERADEJORDI, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 393.

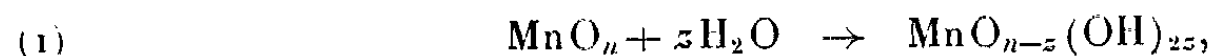
(3) O. CHALVET et I. JANO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1867.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un formalisme général des oxydes de manganèse à taux d'hydratation et d'hydroxylation variables.* Note (*) de MM. **Lucjan Balewski**, **Jean Brenet**, **Gérard Coeffier** et **Pierre Lançon**, présentée par M. Louis de Broglie.

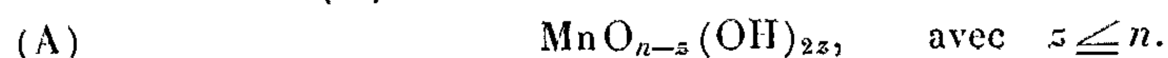
On propose un formalisme général permettant de représenter en fonction de deux variables indépendantes, la formule chimique des oxydes et hydroxydes de manganèse, et notamment du bioxyde type γ. La représentation graphique de la formule permet d'envisager certaines conclusions sur les réactions que peuvent subir ces oxydes et sur leurs conditions de formation.

Il semble de plus en plus admis que la présence de groupes OH conférant une acidité protonique est une condition nécessaire mais non suffisante [(1), (2)] de l'activité catalytique des bioxydes de manganèse. Plusieurs auteurs [(3) à (7)] ont déjà tenté d'en donner une formule chimique rendant compte de cette acidité. Nous nous sommes aperçus que ces formules n'avaient pas de caractère représentatif général. Pour rendre compte à la fois *du degré d'oxydation moyen n* du manganèse et *du degré d'hydroxylation z*, nous avons été conduits à envisager la formation des groupes OH à partir d'une hydratation suivant la réaction de principe :



(1) $$MnO_n + zH_2O \rightarrow MnO_{n-z}(OH)_{2z},$$

n et z sont en général des variables indépendantes. Ceci met en évidence une formule (A) :

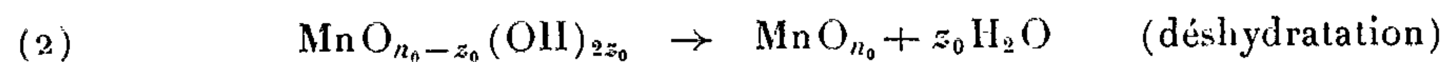


(A) $$MnO_{n-z}(OH)_{2z}, \qquad \text{avec } z \leqq n.$$

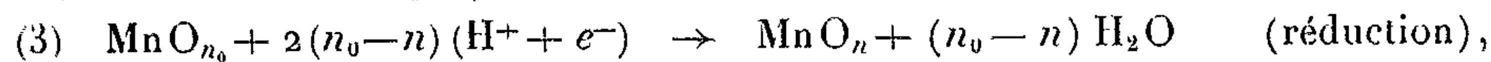
Cependant, il reste entendu qu'on peut considérer aussi la présence d'eau moléculaire, mH_2O dans cette formule.

Nous pouvons alors envisager des mécanismes de principe, traduisant les évolutions de ces composés du type (A) et montrer toute la souplesse de ce formalisme et, en particulier, les relations internes entre les deux paramètres n et z pendant ces évolutions.

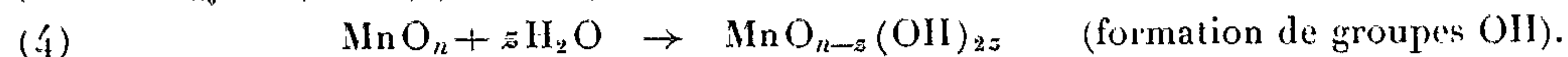
Nous supposons partir d'un état initial (n_0, z_0) pour aboutir à un état final (n, z). Les réactions mises en jeu seraient les suivantes :



(2) $$MnO_{n_0-z_0}(OH)_{2z_0} \rightarrow MnO_{n_0} + z_0H_2O \quad \text{(déshydratation)}$$

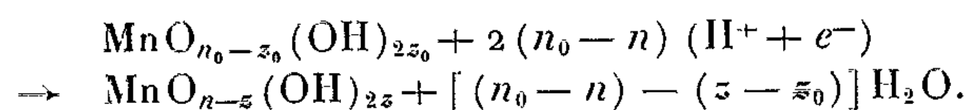


(3) $$MnO_{n_0} + 2(n_0-n)(H^+ + e^-) \rightarrow MnO_n + (n_0-n)H_2O \quad \text{(réduction)},$$



(4) $$MnO_n + zH_2O \rightarrow MnO_{n-z}(OH)_{2z} \quad \text{(formation de groupes OH)}.$$

Il en résulte la réaction globale (5) :



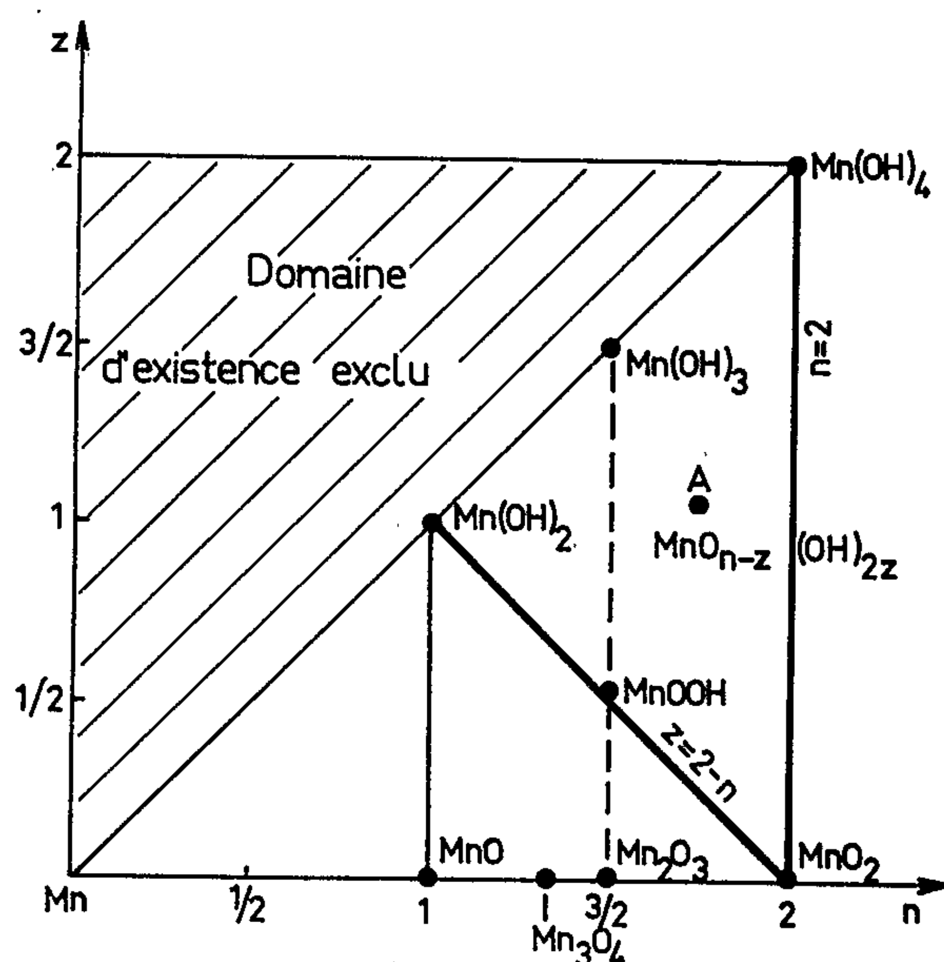
$$MnO_{n_0-z_0}(OH)_{2z_0} + 2(n_0-n)(H^+ + e^-)$$
$$\rightarrow MnO_{n-z}(OH)_{2z} + [(n_0-n)-(z-z_0)]H_2O.$$

Cette réaction met en évidence l'importance du facteur f :

$$f = (n_0-n)-(z-z_0).$$

Si f est positif, ceci signifie que la production d'eau $(n_0 - n)$ selon (3) est supérieure à la quantité d'eau nécessaire $(z - z_0)$ selon (2) et (4), pour créer de nouveaux groupes OH. Si f est négatif, nous avons la conclusion inverse, et dans ce cas, il est nécessaire que de l'eau intervienne à partir du milieu extérieur ou à partir de l'eau d'hydratation $m H_2O$. Si f est nul, ceci signifie que les groupes OH se forment par conversion simultanée et quantitative de l'eau produite selon (3).

Cette conception permet de retrouver toutes les formules antérieures : la formule (A) rend compte du premier formalisme proposé [(3), (4), (5)] avec simplement n égal à 2, z *étant la seule variable*. Si n et z ne sont pas



indépendants du fait que le facteur f est nul, et en imposant la condition supplémentaire : $(n_0 + z_0)$ égal à 2, nous obtenons le formalisme de Vetter (6) ou son analogue (7).

La formule (A) est susceptible d'une représentation graphique (*fig.*) sur laquelle nous avons porté les points relatifs à des composés connus ainsi que le point quelconque (A) représentant un composé quelconque correspondant à un degré moyen d'oxydation n et d'hydroxylation z (n et z pouvant être déterminés expérimentalement).

Dans cette représentation, le premier formalisme proposé [(3), (4), (5)] se place sur la verticale $n = 2$. Les seconds formalismes [(6), (7)] se situent sur la droite $z = 2 - n$. De même, nous pouvons aussi envisager d'autres formalismes répondant à la condition f égal à zéro avec $(n_0 + z_0)$ constant mais différent de 2. Ceci conduit à des composés contenant des groupes OH avec une valeur de n égale à 2.

Sur le diagramme représentatif, un point tel que (A) caractérise un composé déterminé. L'évolution de ce composé au cours de réactions de

réduction, d'oxydation, de formation ou départ de groupes OH, ou des combinaisons de ces réactions, se traduit par une courbe, qui implique une relation entre *n* et *z*, qui cessent alors d'être des variables indépendantes.

En outre, cette formule se libère de toute condition préalable concernant les valeurs de *n* et *z* et de leur relation entre elles. Ceci peut permettre d'envisager des mécanismes divers pour les valeurs quelconques de *f*. Par là également, nous pouvons présager éventuellement des conditions d'obtention des bioxydes actifs. Enfin la formule proposée peut être généralisée pour d'autres métaux que le manganèse.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. Brenet, *Réunion C.I.T.C.E.*, Amsterdam, 1958; *Electrochimica Acta*, 1, 1959, p. 231.

(2) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 61, 1952, p. 405.

(3) J. P. Gabano, *Thèse Doctorat*, Strasbourg, 1962.

(4) J. P. Brenet, G. Coeffier et J. P. Gabano, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2552.

(5) J. P. Brenet, G. Coeffier et J. P. Gabano, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 273.

(6) K. J. Vetter et N. Jaeger, Communication *Congrès C.I.T.C.E.*, Moscou, 1963; *Electrochimica Acta* (sous presse).

(7) P. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3390.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation du nitrure de zirconium, lors du passage d'un courant continu, à 1300°C, dans la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Loup**, **Zivko Mihailovic** et **Pierre Morvan**, présentée par M. Jean Wyart.

La conductibilité électrique ionique de ZrO_2-10 % Y_2O_3 est mise en évidence entre 850 et 1300°C. Le passage d'un courant continu dans ce matériau, à 1300°C, provoque à l'air une électrolyse. La formation de zircone noire et de nitrure de zirconium est constatée. La présence de ces composés limite l'électrolyse et ZrN entraîne la fissuration de la céramique.

La zircone stabilisée par 10 % d'oxyde d'yttrium fait l'objet de recherches en vue de son utilisation comme électrode dans les générateurs magnéto-hydrodynamiques (M. H. D.). La conductibilité ionique de cette céramique semble devoir provoquer, en courant continu, une électrolyse du matériau ([1]). Les variations de la résistivité électrique et les modifications de

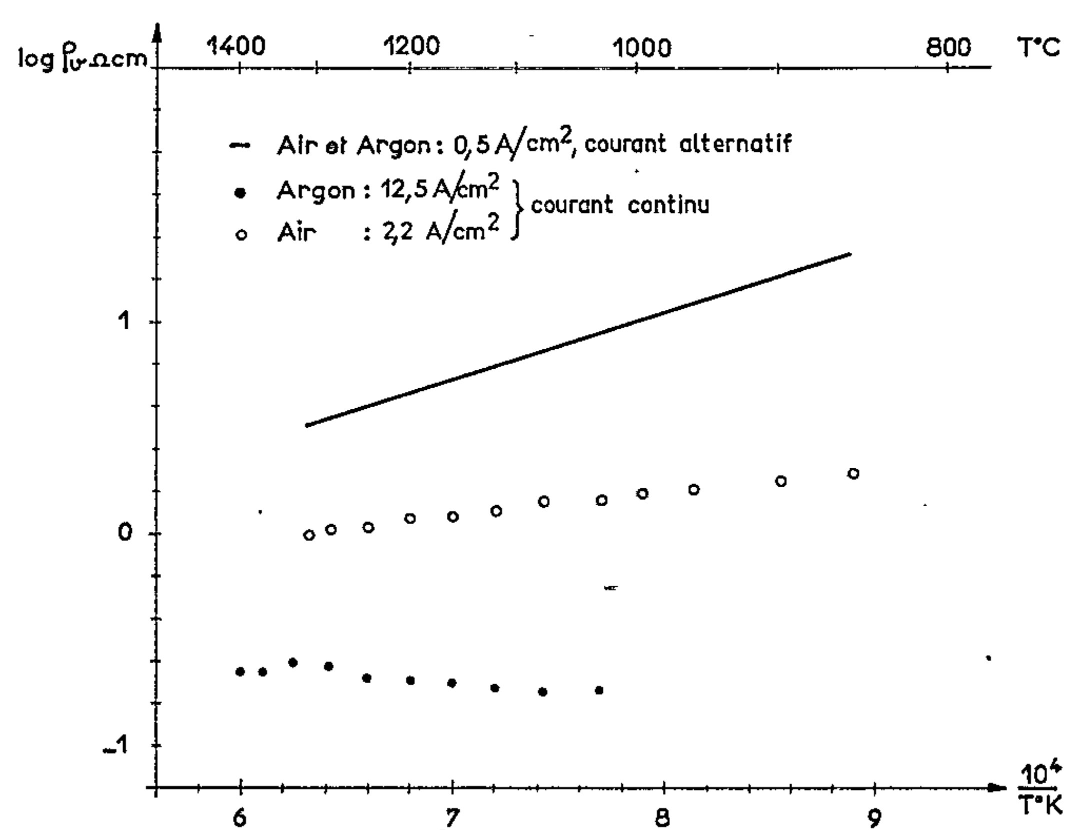


Fig. 1. — Variation de la résistivité en fonction de la température.

structure de cette zircone sont étudiées dans des conditions voisines de celles du fonctionnement d'une veine M. H. D. (atmosphère d'oxygène et d'azote, densité de courant continu de l'ordre de 2 A/cm²).

Les échantillons frittés de ZrO_2-10 % Y_2O_3, d'une densité de 4,5 g/cm³, sont des cylindres qui ont un diamètre de 1 cm et une hauteur de 1,3 cm. Nous obtenons les résistivités ρ_V et ρ_ρ par la mesure des tensions respectives entre deux électrodes d'amenée de courant et deux sondes situées sur l'échantillon. Les électrodes et les sondes sont en platine. La résistivité ρ_V inclut les résistances de contact mais permet de contrôler l'impor-

tance des phénomènes de polarisation au niveau des électrodes. Par contre, ρ_σ est indépendant des résistances de contact.

Une mesure effectuée en courant alternatif (*fig.* 1) nous a permis de vérifier que la conductibilité électrique σ de ce matériau est ionique [1]. En effet, entre 850 et 1300°C, σ est indépendant de la pression partielle d'oxygène. W. D. Kingery [2] et D. W. Strickler [3] ont admis que cette conductibilité est due à l'ion oxygène.

Une électrolyse du matériau a été faite à l'air, dans un four à 1300°C, en utilisant une densité de courant continu de 2,2 A/cm². Les phénomènes de polarisation ne sont pas prépondérants puisqu'on observe une dimi-

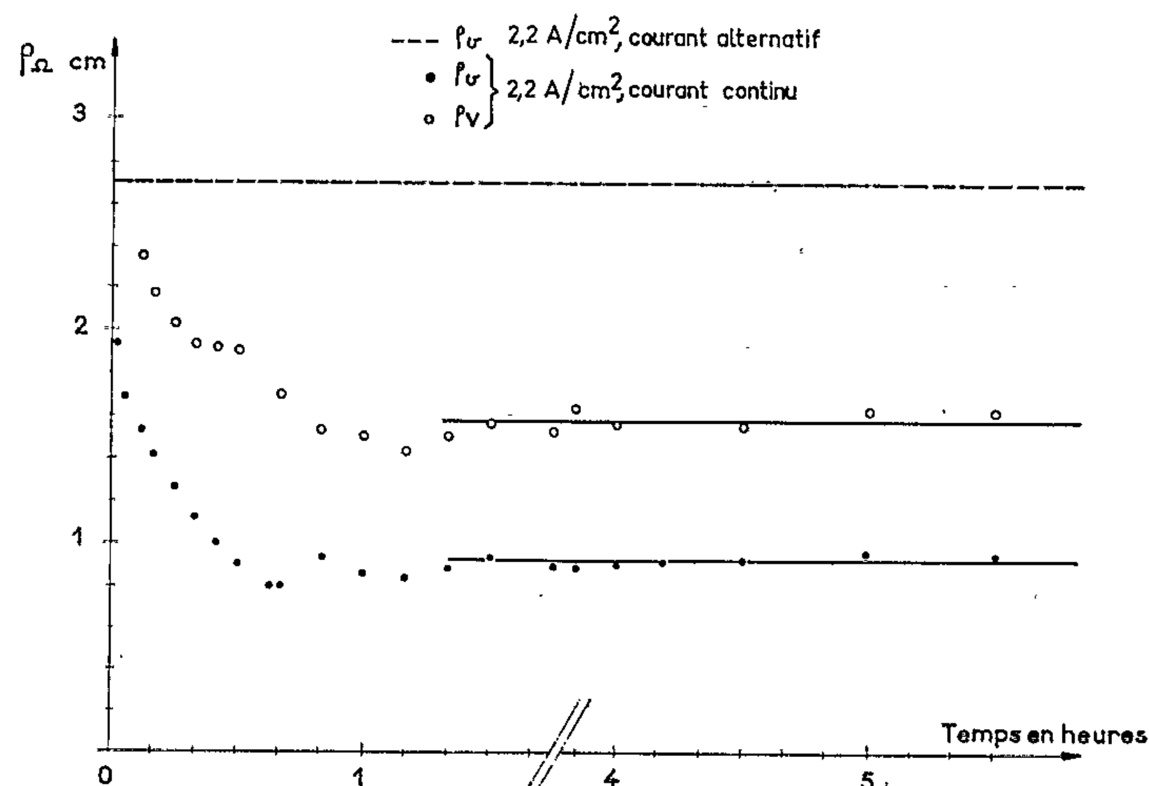


Fig. 2. — Dans un four à 1300°C, à l'air, évolution de la résistivité dans le temps.

nution de ρ en fonction du temps (*fig.* 2). En effet, lorsque la résistivité atteint une valeur stable, nous avons les rapports suivants :

$$\frac{\rho_\sigma\,(2,2\,\text{A/cm}^2 =)}{\rho_\sigma\,(2,2\,\text{A/cm}^2 \sim)} = 0,35 \qquad \text{et} \qquad \frac{\rho_V\,(2,2\,\text{A/cm}^2 =)}{\rho_V\,(2,2\,\text{A/cm}^2 \sim)} = 0,28.$$

Les résistivités ρ_V et ρ_σ atteignent en 1 h une valeur stable qu'elles conservent, à 5 % près, durant au moins 15 h.

Après l'expérience, l'échantillon est fissuré et présente une zone centrale noire comme le montre la photographie (*fig.* 3).

Une analyse aux rayons X montre que cette zone est constituée de deux phases : zircone cubique et nitrure de zirconium (ZrN) cubique.

Une électrolyse plus poussée du matériau, le four étant à 1300°C, nous a permis d'observer des inclusions dorées de ZrN dans la zircone noire. Cette électrolyse a été réalisée, en atmosphère d'argon contenant des traces d'oxygène et d'azote (1 à 10.10^{-6}), avec une densité de courant de 12,5 A/cm².

Après ces expériences sous air et sous argon, nous avons constaté :

a. un décollement des électrodes de l'échantillon (ce décollement étant plus prononcé du côté de la cathode);

b. la formation aux deux extrémités de l'échantillon d'un produit poreux gris, constitué de zircone cubique et de platine. Ces faits ne se produisent pas en courant alternatif.

La densité de courant électrique continu j de 2,2 A/cm^2, transportée au début de l'électrolyse par les seuls ions O^{2-}, correspond à un débit gazeux d'oxygène non négligeable de 0,75 cm^3.s^{-1} par centimètre carré de matériau à 1300°C.

En effet :

$$j = \frac{dQ}{dt} = 2eN,$$

(N, nombre d'ions O^{2-} arrivant par seconde et par centimètre carré à l'anode; $2e$, charge électrique de l'ion O^{2-}).

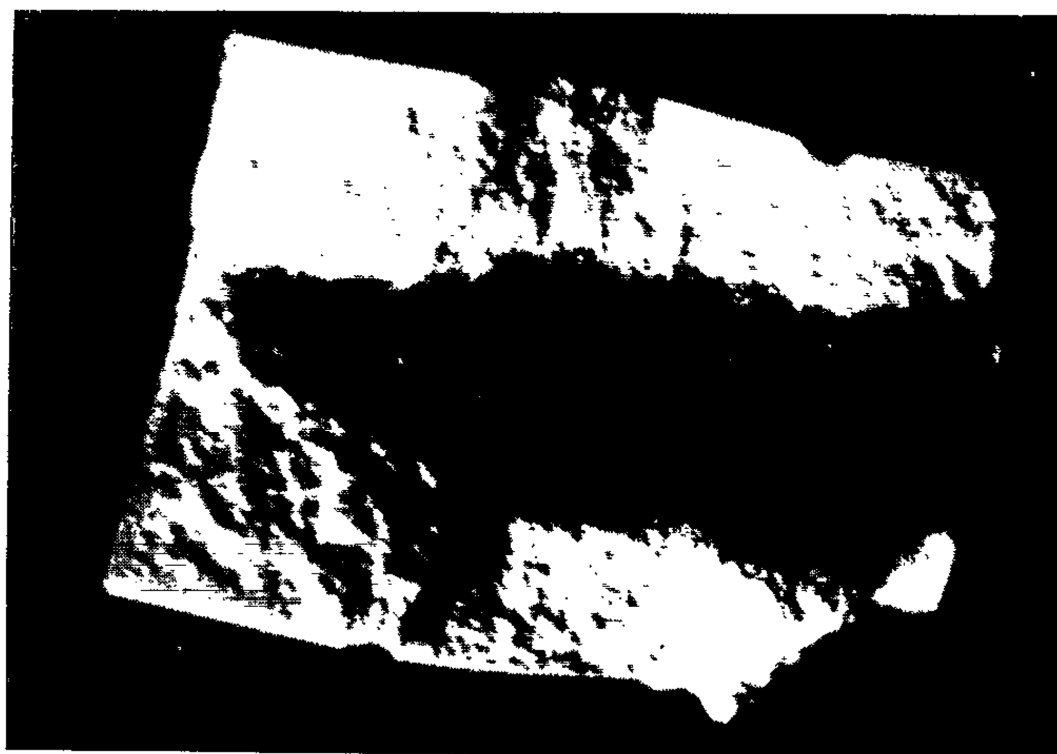


Fig. 3. — Échantillon après électrolyse à l'air.

Le décollement échantillon-électrode serait dû à ce flux gazeux ainsi qu'à la formation du produit poreux gris ZrO_2 cubique-Pt.

Nous expliquons la formation de la zircone noire et du nitrure de zirconium de la façon suivante. Les ions O^{2-} se déplacent vers l'anode et les lacunes créées peuvent elles-mêmes se diriger vers la cathode. L'appauvrissement en oxygène qui en résulte conduit à la formation de zircone noire non stœchiométrique par défaut d'oxygène et à l'apparition de zirconium qui se combine avec l'azote ou l'oxygène de l'air. Le nitrure de zirconium dont la conductibilité est électronique du type métallique est stable du point de vue électrique. Il est probable que le nitrure de zirconium est en partie responsable de la diminution observée de la résistivité. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de l'électrolyse sous argon. Dans cette expérience, ρ_0 est une fonction croissante de la

température (*fig.* 1), ce qui est caractéristique d'une conduction de type métallique.

Toutefois, cette phase de nitrure de zirconium tend à se détruire par oxydation comme nous l'avons vérifié à 1300°C. La concentration en ZrN tendrait ainsi vers une valeur d'équilibre. Nous pensons que c'est une des causes de l'arrêt de l'évolution de la résistivité électrique en fonction du temps.

Notons qu'en raison du manque d'homogénéité de l'échantillon ρ_v et ρ_r n'ont pas de signification physique précise. Néanmoins, ces quantités permettent de suivre l'évolution de l'électrolyse et de comparer la résistivité de la région biphasée avec celle de ZrO_2-10 % Y_2O_3.

La fissuration de l'échantillon ne semble pas être due à la faible différence entre les coefficients de dilatation de ZrN [$\alpha_{moyen} = 8,5.10^{-6}$ de 20 à 2400°C ([4])] et de notre zircone stabilisée ($\alpha_{moyen} = 7,6.10^{-6}$ de 20 à 1500°C).

Par contre, l'assemblage cubique à faces centrées du zirconium subit, lors du passage de la zircone stabilisée au nitrure de zirconium, une contraction en volume de 30 %. Une variation de volume aussi importante est vraisemblablement à l'origine des fêlures observées.

Ces expériences montrent, dans une zircone stabilisée, à 1300°C et sous différentes pressions partielles d'oxygène et d'azote, l'importance des effets du passage d'un courant continu.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) A. M. Anthony, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1936.
([2]) W. D. Kingery, J. Pappris, M. E. Doty et D. C. Hill, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, n° 8, 1959, p. 393-398.
([3]) D. W. Strickler et W. G. Carlson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, n° 3, 1964, p. 122-127.
([4]) *Refractory Ceramics for Aerospace, a materials selection handbook*, published by the American Ceramic Society, 1964.

(*Section d'Étude des Réfractaires, Service de Chimie des Solides, Département de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires de Saclay,* B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude d'une électrode à chlore utilisable en milieux fondus.* Note (*) de MM. **Jean Leonardi** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Utilisant une électrode à chlore préparée d'une manière nouvelle et de faible encombrement, repérée par rapport à une électrode d'argent, nous retrouvons par des mesures de forces électromotrices entre 455 et 900°C le comportement thermodynamique de la cellule $Ag/AgCl/Cl_2$.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont mis au point des électrodes à chlore utilisables en milieux fondus; cependant elles présentent deux inconvénients majeurs, leur préparation délicate et leur encombrement. Notre étude a porté sur la réalisation d'une électrode à chlore et d'une électrode d'argent très simples, de faibles dimensions, dont nous avons vérifié la stabilité et la reproductibilité dans la cellule $Ag/AgCl/Cl_2$ dans un intervalle de température analogue à celui donné par Senderoff, 455-900°C. Pour cela nous avons utilisé un four à résistance de Kanthal bobinée.

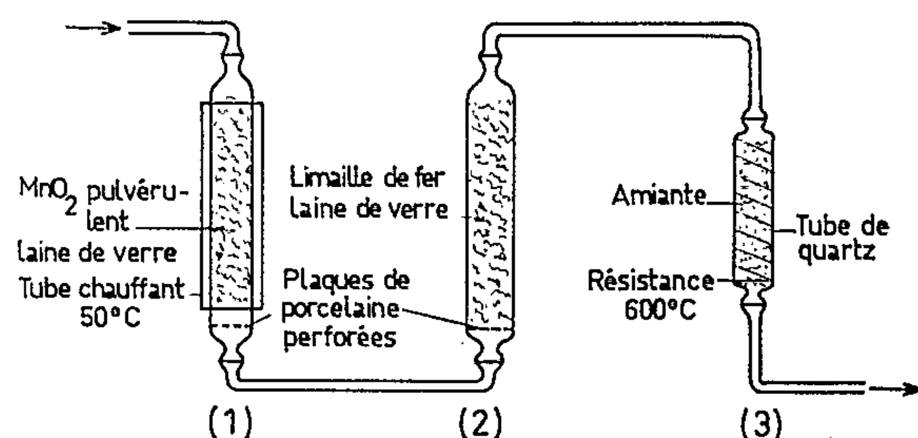


Fig. 1. — Schéma de l'appareil de purification du chlore. Élimination de HCl (1), de H_2O (2), des oxydes (3).

Dans l'intervalle considéré, la régulation est réalisée par un indicateur-régulateur assurant une régulation proportionnelle par modulation de la puissance. Pour effectuer les mesures de température, au sein du bain lui-même, nous avons préféré au thermocouple chromel-alumel généralement utilisé, le couple Pt/Pt-Rh 10 % à cause de sa stabilité. Sa protection est assurée par une gaine de quartz qui n'apporte à sa f. é. m. aucune modification supérieure à 5 μV : ceci permet une lecture à moins d'un degré près. Pour des raisons pratiques, nous n'avons, dans la purification du chlore et de l'argon, fait intervenir aucun réactif liquide (*fig.* 1 et 2). L'électrode d'argent est réalisée à partir d'une gaine d'alumine frittée, non poreuse, à l'extrémité de laquelle on fond un fil d'argent. Le petit culot de métal ainsi formé est sectionné, puis poli (*fig.* 3). Ceci permet d'obtenir une électrode dont la tenue est parfaite malgré une immersion prolongée dans les bains fondus, ce qui ne semble pas avoir été réalisé

jusque là. Pour l'électrode à chlore, la partie active est constituée par un creuset en charbon spectroscopique de faible dimension : l'extrémité inférieure des parois est percée de deux trous, diamétralement opposés

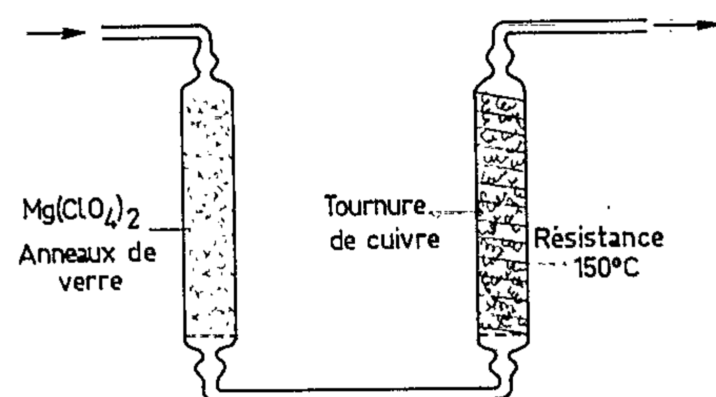


Fig. 2. — Schéma de l'appareil de purification de l'argon.

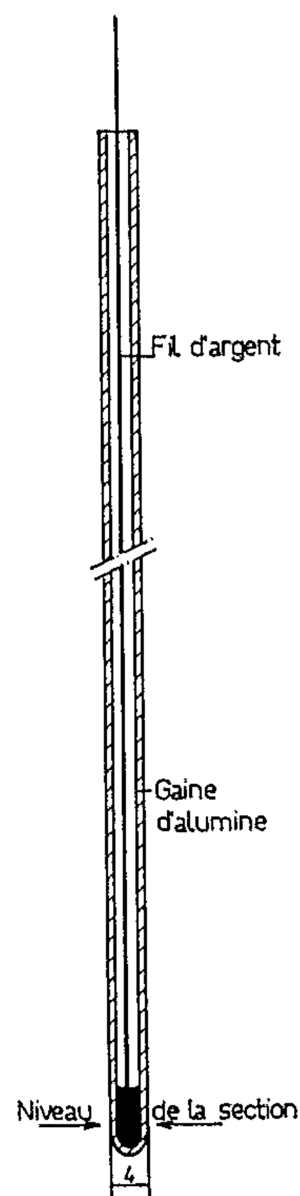


Fig. 3.

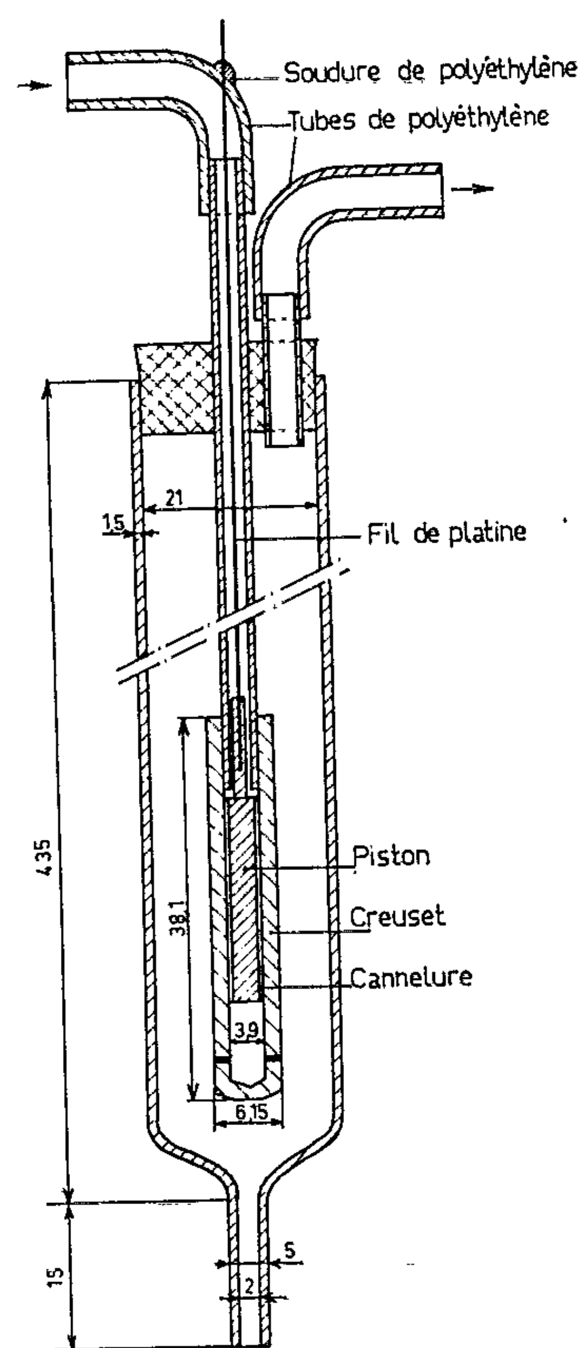


Fig. 4.

d'environ 0,25 mm de diamètre. A l'intérieur de ce creuset, on introduit un piston de même nature, cannelé suivant deux de ses génératrices, afin de permettre le passage du chlore; un fil de platine de 1 mm de diamètre, fileté, est ensuite vissé à son extrémité supérieure. Cet ensemble est isolé du reste du four par un tube de quartz communiquant avec le bain par un effilement (*fig.* 4). Avant leur utilisation, les deux pièces de

graphite sont plongées dans de l'acide chlorhydrique fumant : cette imprégnation en ions Cl^- assure une stabilité rapide du potentiel de l'électrode. L'électrode est ensuite assemblée, puis munie de son enveloppe de quartz dont seul l'effilement est introduit dans le bain au moment de l'emploi. Ceci permet de la maintenir pendant quelques heures en atmosphère de chlore à la température de travail choisie. L'électrolyte fondu ne subit qu'un barbotage d'argon, même pendant les mesures, ayant pour but de le dégazer et d'éviter toute corrosion du quartz au-dessus du bain. Dès leur introduction dans le bain de chlorure d'argent,

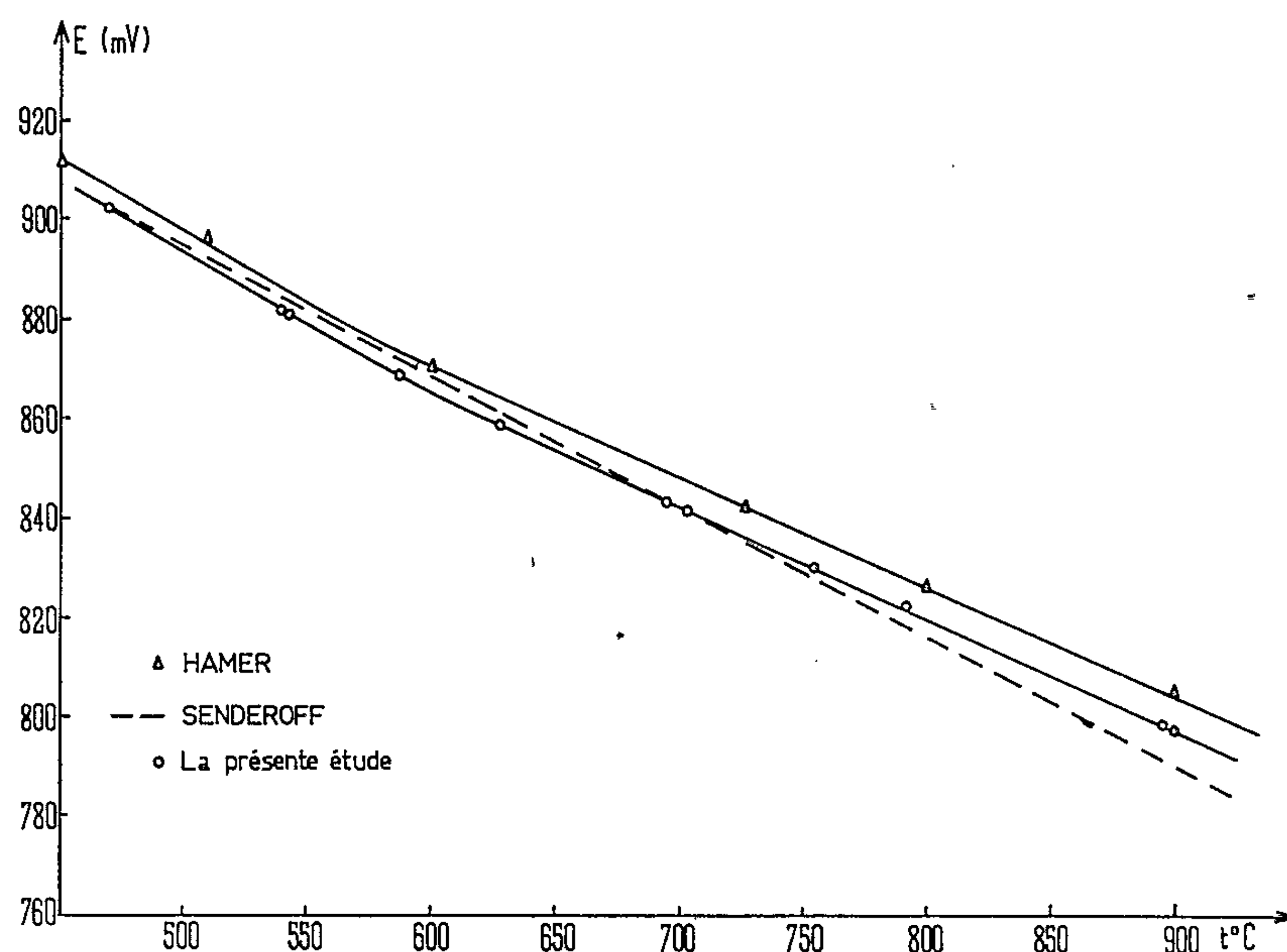


Fig. 5.

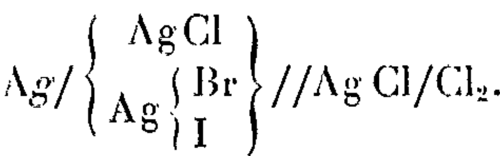
les électrodes prennent un potentiel stable à 0,5 mV près et ceci pendant plus de 36 h. Sur la figure 5 sont indiquées les variations de la f. é. m. de la cellule en fonction de la température. Les points de la courbe ont été déterminés par mesures isothermes, plusieurs doubles enregistrements potentiométriques en ont confirmé le tracé : ils comprennent une correction due à la f. é. m. du couple Pt/Ag déterminée à l'aide des mêmes métaux que ceux intervenant dans les électrodes. Les valeurs obtenues déterminent non pas une droite moyenne comme celle de Senderoff, mais deux portions de droites correspondant aux domaines de température 455-550 et 650-900°C, le raccordement n'étant pas parfaitement déterminé jusqu'ici. Hamer ([4]) ayant calculé à partir de données thermodynamiques les f. é. m. de la cellule pour certaines températures (*fig.* 5), on retrouve alors les deux portions de droites pour les mêmes intervalles de températures. De plus, le calcul des pentes respectives donne pour les températures inférieures à 550°C, 0,291 mV/°C pour celle de Hamer, et

$0{,}28_9 \pm 0{,}01$ mV/°C pour notre courbe. Pour les températures supérieures à 650°C, on trouve 0,220 mV/°C contre $0{,}22_4 \pm 0{,}01$ mV/°C. On peut ainsi conclure au parallélisme des droites dans leur domaine respectif. Les deux courbes ont donc un aspect identique, mais avec un décalage de 4 mV aux basses températures et de 6 mV aux hautes températures. On trouvera dans le tableau une comparaison des divers résultats.

	Température (°C).									
	500.		600.		727.		800.		900.	
	f. é. m. (V).	—G (kcal).	f. é. m. (V).	—G (kcal).	f. é. m. (V).	—G (kcal).	f. é. m. (V).	—G (kcal.)	f. é. m (V).	—G (kcal).
Hamer	0,896	20,66	0,870	20,06	*0,842	19,41	0,826	19,04	*0,805	18,50
Senderoff	*0,895	20,63	*$0{,}868_5$	20,02	0,835	19,25	$0{,}819_8$	18,90	0,789	18,19
Cette Étude	$0{,}893_5$	20,60	0,865	19,94	0,836	19,27	0,816	18,81	0,797	18,17

Les astérisques indiquent que les valeurs ont été interpolées,

Nous avons d'autre part repris les mesures en introduisant dans l'effilement, de l'amiante convenablement traitée en vue de l'étude de cellules du type



$$Ag/\left\{\begin{matrix} AgCl \\ Ag\left\{\begin{matrix} Br \\ I \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}//Ag\,Cl/Cl_2.$$

Les valeurs obtenues sont en concordance avec celles énoncées ci-avant.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) E. J. SALSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2426.
([2]) K. H. STERN, *J. Phys. Chem.*, 60, 1955, p. 679.
([3]) S. SENDEROFF et G. W. MELLORS, *Rev. Sc. Ins.*, 29, 1958, p. 151.
([4]) HAMER, MALMBERG et RUBIN, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 8.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps Solide, Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHOTOCHIMIE — *Étude de la photochimie d'acides aminés aromatiques dans l'acide borique.* Note (*) de MM. **René Santus, Régis Guermonprez** et **Marius Ptak**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans les protéines, ce sont les résidus aromatiques provenant de trois acides aminés : phénylalanine, tyrosine, tryptophane qui absorbent la quasi-totalité de l'énergie dans la région 250-310 mμ. Pour préciser les phénomènes photochimiques consécutifs à cette absorption, nous avons choisi d'étudier d'abord la photolyse de ces acides aminés isolés.

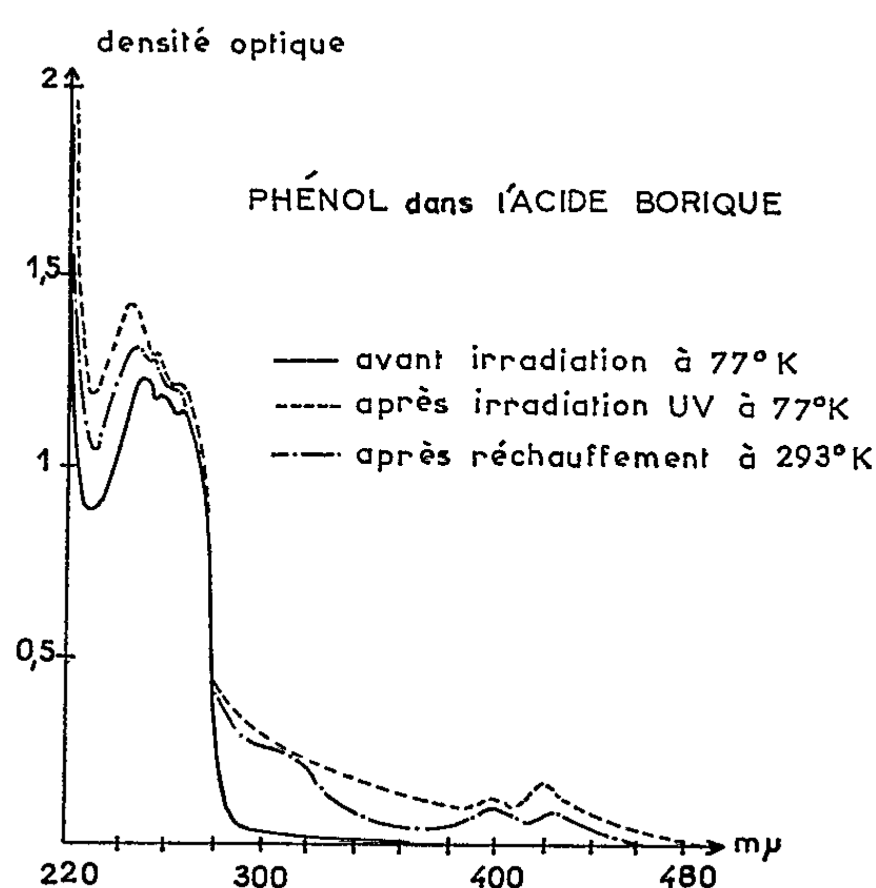


Fig. 1.

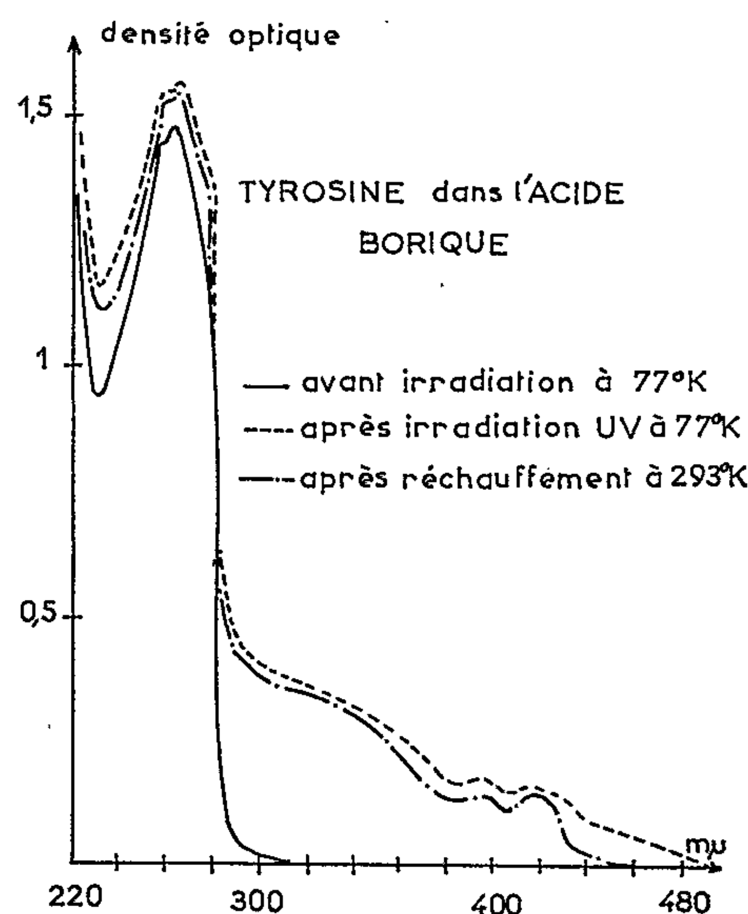


Fig. 2.

Les difficultés rencontrées au cours de l'étude des solutions ([1]) et des poudres microcristallines ([2]) nous ont conduits à choisir l'acide borique.

Méthodes expérimentales. — Un mélange d'acide aminé et d'acide borique purs (0,5 % d'acide aminé est porté à 230-250°C dans une petite cuve en quartz placée sous atmosphère inerte pour prévenir l'oxydation. Les verres obtenus sont parfaitement transparents, ils ont des qualités reproductibles. Les spectres d'absorption ont été tracés avec un spectrophotomètre Cary 15 équipé d'une cellule spéciale pour les basses températures. Les spectres d'émission ont été tracés avec un spectrophosphorimètre Aminco et les spectres de résonance paramagnétique électronique avec un spectromètre Varian 4502-02. L'irradiation est faite avec une lampe Osram, HBO 200 à travers un filtre à eau.

Résultats. — Les résultats concernent le tryptophane, la tyrosine et à titre de comparaison le phénol. A 77°K comme à 293°K les spectres d'absorption des verres contenant du tryptophane sont identiques à ceux

des solutions organiques. Dans le même intervalle de température, les caractéristiques de la phosphorescence : intensité, durée de vie, décroissance rigoureusement exponentielle montrent que la plus grande partie du tryptophane se trouve en solution et non sous forme d'agrégats. Les spectres des verres contenant de la tyrosine ou du phénol présentent quelques particularités :

— l'absorption au-delà de 300 mμ n'est pas nulle contrairement au cas des solutions organiques;

— il y a deux émissions distinctes de phosphorescence dès la température ordinaire.

	Excitation (mμ).	Émission (mμ).	
Tyrosine	290	410	Émission normale
	315	475 (*)	
Phénol	290	440	Émission normale
	330	500 (*)	

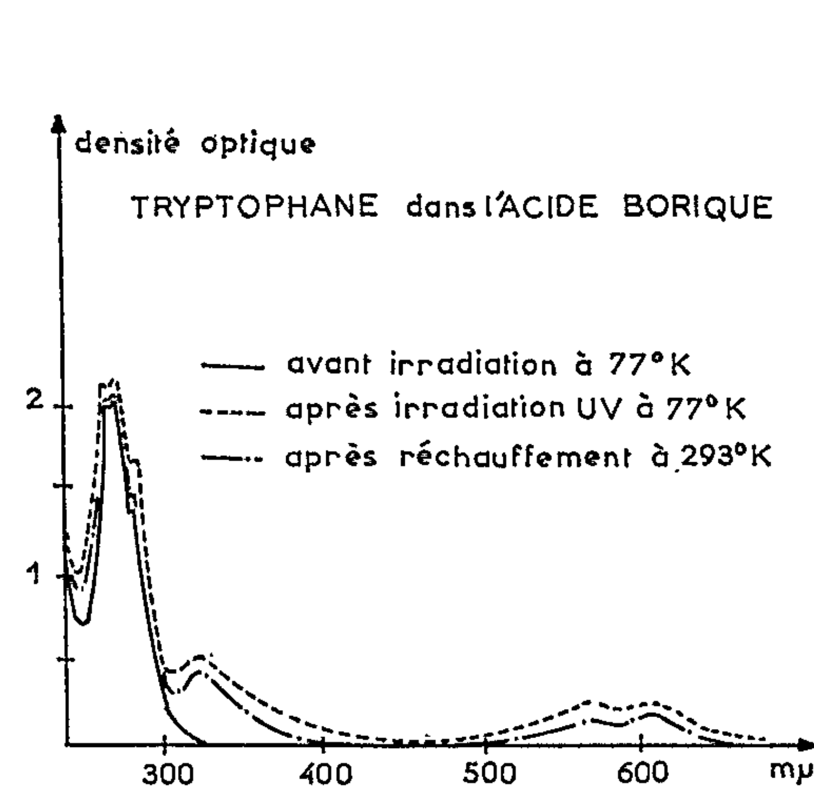


Fig. 3.

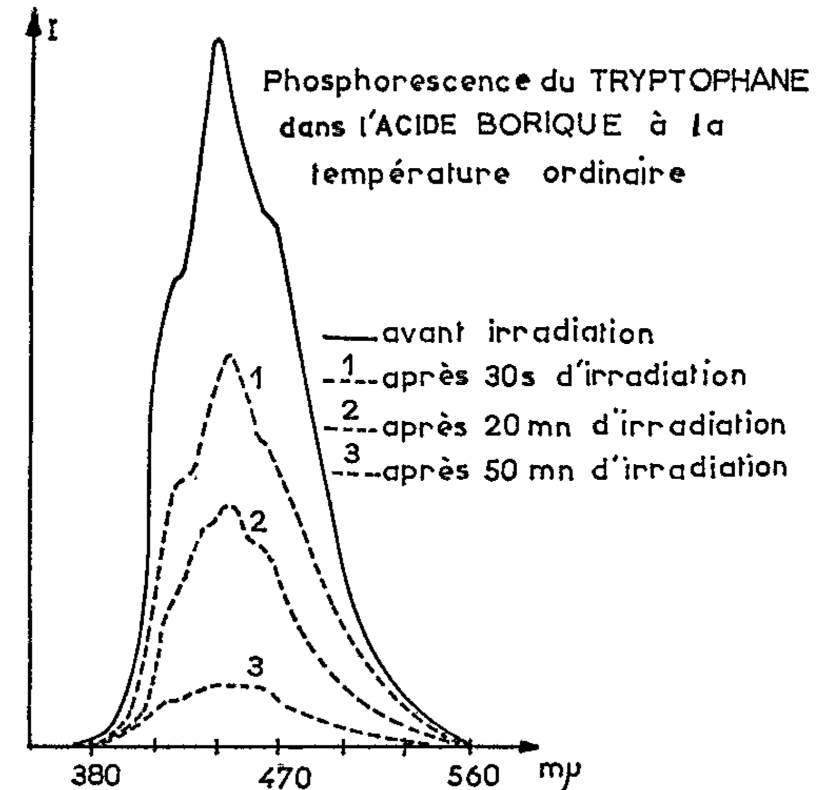


Fig. 4.

Par dissolution des verres dans l'alcool, l'émission anormale (*) disparaît totalement. On ne peut attribuer cette émission à des agrégats ou même à des impuretés. Nous l'attribuons à un complexe : fonction phénol-solvant.

Caractéristiques de la phosphorescence.

	Composé (°K).	Phénol (s).	Tyrosine (s).	Tryptophane (s).
Acide borique	77	3,2	~3,2	6,8
	300	–	–	2,4
Solution organique (éthanol)	77	~3,2	~2,8	~6,5
Poudre	77	–	Cinétique complexe	Cinétique complexe

a. Modification des spectres d'absorption (*fig.* 1, 2, 3). — Pour les trois composés, l'irradiation à 77°K provoque l'apparition de nouvelles bandes

d'absorption visibles sur les figures. La bande à 500-650 mμ explique la couleur bleue prise par les verres contenant du tryptophane. Par réchauffement à la température ordinaire, il y a une diminution à peu près égale des différentes bandes. Si l'on chauffe jusqu'à 100°C ces bandes disparaissent totalement et l'on obtient le spectre initial. L'irradiation à température ordinaire conduit à un spectre d'absorption analogue à celui obtenu par réchauffement du verre irradié à basse température. On ne peut donc distinguer par absorption plusieurs espèces photochimiques.

b. Modifications des spectres d'émission (*fig.* 4, 5). — L'irradiation à 77 ou 293°K provoque des modifications de la phosphorescence : diminution de l'intensité d'émission en fonction du temps, restauration par

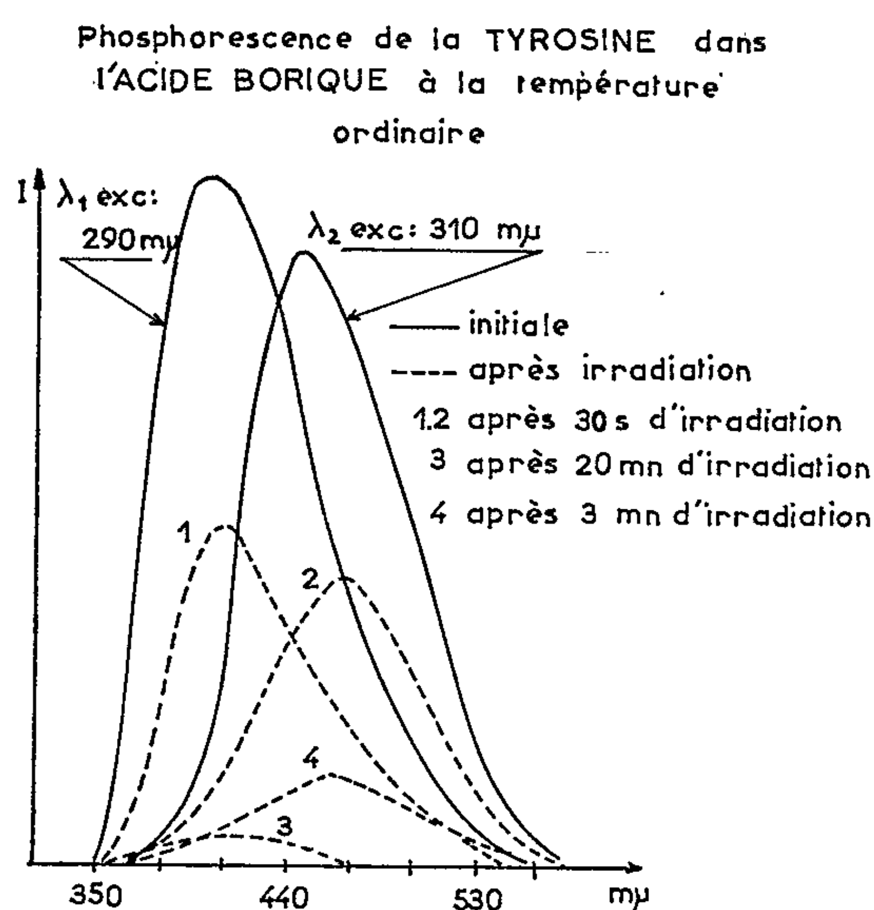


Fig. 5.

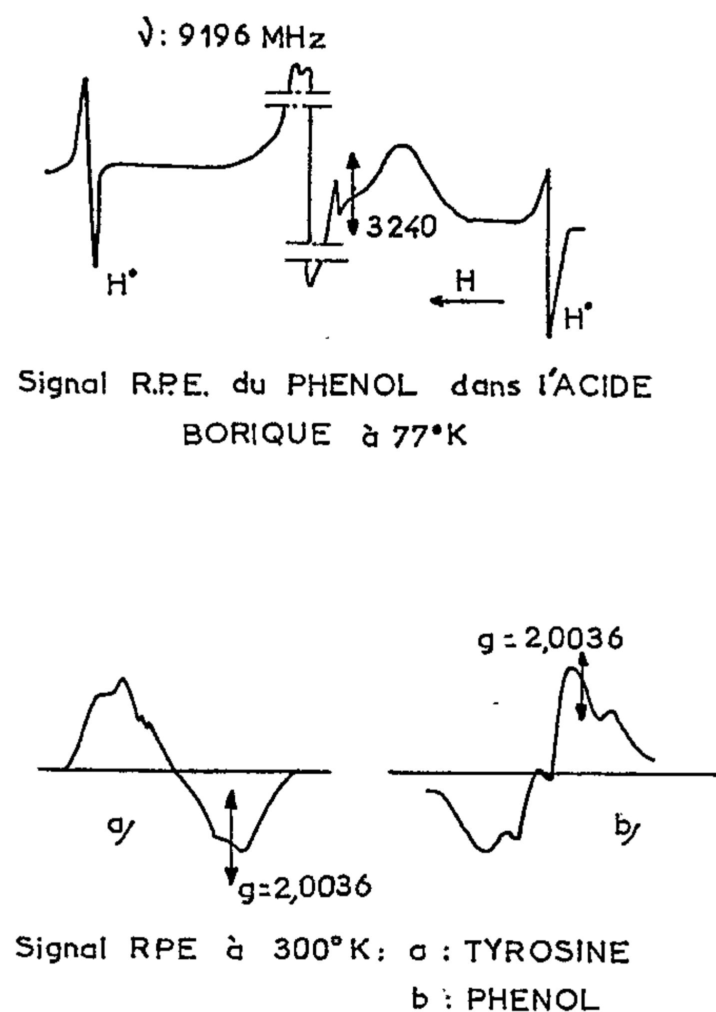


Fig. 6.

réchauffement. Remarquons que pour la tyrosine le pic à 475 mμ diminue plus rapidement que le pic à 410 mμ. Sa restauration à 100°C est rapide et complète alors que celle à 410 mμ est lente et incomplète.

c. Spectres de RPE. — A 77°K les trois spectres de résonance obtenus ont des caractéristiques communes : ils comportent les raies des atomes Ḣ : deux raies séparées par 506 gauss et un signal large non résolu vers $g \simeq 2$, provenant du soluté (*fig.* 6). Par réchauffement, on obtient :

— entre 100-120°K, la disparition des atomes Ḣ;

— jusqu'à 293°K, une modification des signaux du soluté. Pour le tryptophane, le signal diminue, sans modification de forme. Pour la tyrosine et le phénol, le signal partiellement saturé à 77°K augmente considérablement en intensité. On peut donc admettre un remaniement du milieu et une diminution correspondante des temps de relaxation spin-réseau.

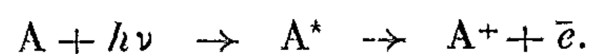
Les signaux obtenus à 293°K par réchauffement sont analogues à ceux obtenus par irradiation directe à 293°K. Par chauffage à 100°C, il y a disparition complète des signaux. Si l'on utilise des verres préparés avec de l'eau deutérée, on obtient les signaux caractéristiques de $\dot{D}$ et de $\dot{H}$ et une légère modification du signal $g \simeq 2$. On peut donc penser qu'il y a un échange isotopique entre le soluté et le solvant et qu'il n'est pas possible de déterminer la provenance des atomes $\dot{H}$. Hughes et ses collaborateurs ont obtenu des résultats très voisins avec des carbures aromatiques [3].

CONCLUSION. — Cette première approche permet de donner un certain nombre de résultats cohérents sur le phénomène de photolyse des acides aminés dispersés dans l'acide borique. Résultats qui vont servir de base pour l'étude de thermoluminescence présentée par ailleurs [5]. On peut former les hypothèses suivantes :

— Les produits photochimiques formés proviennent de molécules isolées réellement en solution. Dans le cas de la tyrosine et du phénol les associations avec le solvant interviennent dans la formation de ces produits;

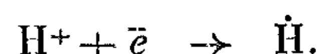
— Les modifications des différents spectres en fonction de la température de 77 à 393°K n'indiquent pas qu'il y a formation de plusieurs espèces photochimiques à partir d'un même composé;

— Les rendements élevés, la réversibilité et l'analogie remarquable avec les carbures aromatiques dispersés dans l'acide borique que nous avons étudiés par ailleurs sont des arguments en faveur d'un mécanisme de photoionisation analogue à celui proposé par Joussot-Dubien [4]



$$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + \bar{e}.$$

Les électrons produits étant en partie captés par les ions H^+



$$H^+ + \bar{e} \rightarrow \dot{H}.$$

Les atomes $\dot{H}$ sont stables à 77°K;

— Les études actuellement en cours : irradiation monochromatique, cinétiques d'apparition et de disparition des radicaux, nous permettront de préciser la validité de cette hypothèse et de définir le niveau excité à partir duquel se forment ces radicaux (premier niveau singulet ou absorption biphotonique).

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. DOUZOU et M. PTAK, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1681.
(2) J. E. GILL et M. WEISSBLUTH, *Biopolymers Symposia*, n° 1, 1964, p. 433.
(3) F. HUGHES, R. D. KIRK et F. W. PATTEN, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 872.
(4) J. JOUSSOT-DUBIEN et R. LESCLAUX, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1631.
(5) R. GUERMONPREZ, R. SANTUS et M. PTAK, *Comptes rendus*, 261, 1965 (*à paraître*).

(Laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la purification du chrome par zone fondue.* Note (*) de M. **Jean Bigot** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons fait des essais de purification du chrome par la méthode de la zone fondue. Le métal est chauffé par haute fréquence en nacelle de chaux sous une atmosphère d'hydrogène cyclé. On constate une amélioration de l'aspect micrographique et des propriétés mécaniques du métal après quatre passages de zone fondue.

Nous nous sommes proposés de purifier le chrome par la méthode de la zone fondue.

Le métal de départ est un chrome aluminothermique à 99,02 %. Le fer, l'aluminium et les métalloïdes sont les impuretés essentielles (1).

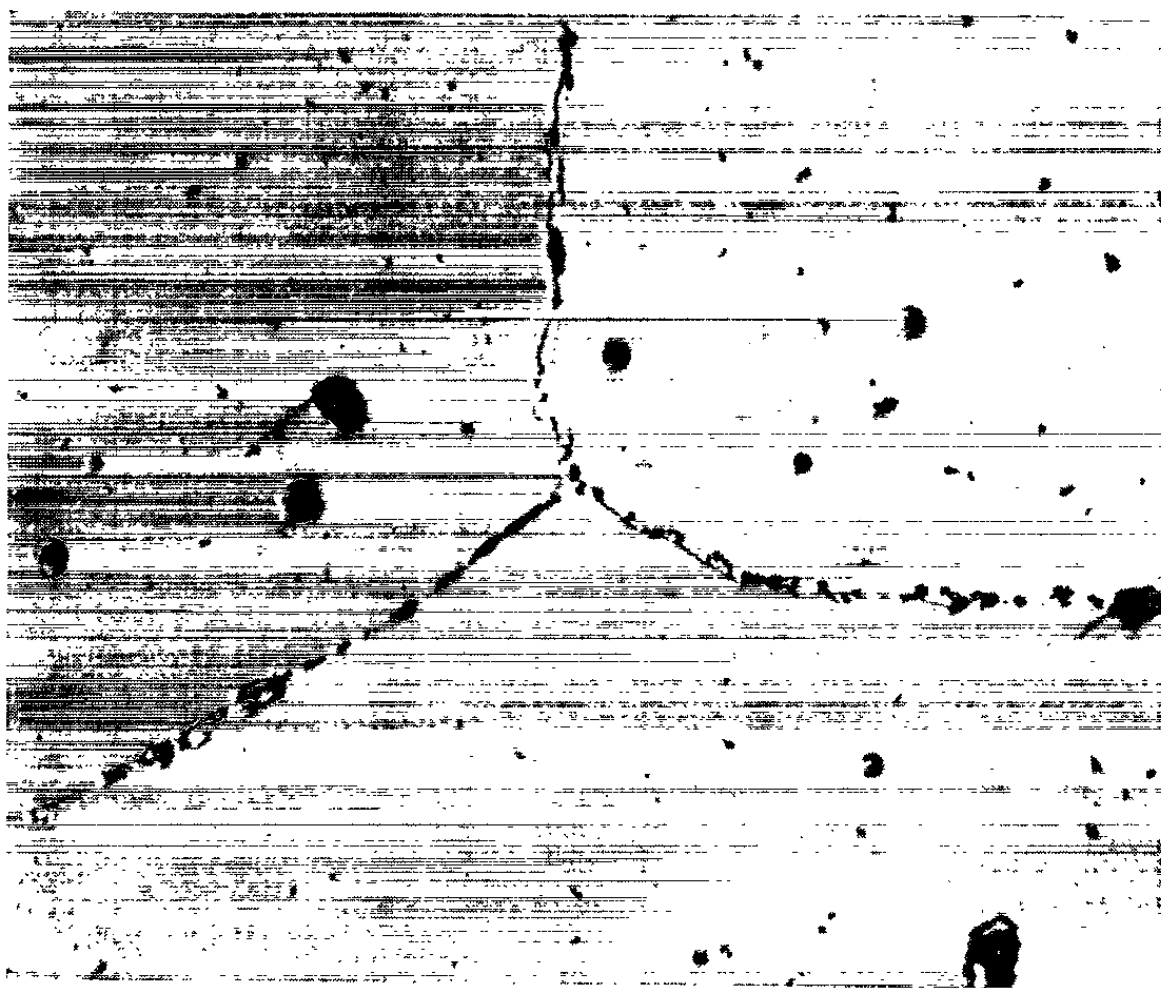


Fig. 1. — Chrome aluminothermique. La phase intergranulaire est importante. Il y a de nombreuses inclusions. (G × 280.)

Le chauffage du barreau est réalisé par haute fréquence sous une pression d'hydrogène de 1 atm. La forte réactivité du chrome à l'état liquide et en particulier son affinité pour l'azote (2), nécessite l'emploi de gaz très pur. La difficulté de maintenir une bonne élimination de l'azote dans un courant d'hydrogène, nous a conduits à réaliser un cyclage du gaz (3) à l'aide d'une pompe à circulation. A chaque cycle l'hydrogène passe successivement dans un piège à azote liquide contenant un tamis moléculaire

(aluminosilicate de sodium), puis sur un alliage titane-zirconium porté à 900°C, enfin, dans l'enceinte de fusion qui est un tube en silice transparente. La circulation gazeuse permet en même temps de déplacer le distillat qui se forme sur les parois de l'enceinte, ce qui rend possible l'observation de la zone fondue.

Nos premiers essais ont été effectués en nacelle de chaux. Le barreau obtenu est formé de quelques gros cristaux allongés dans le sens du déplacement de la zone.

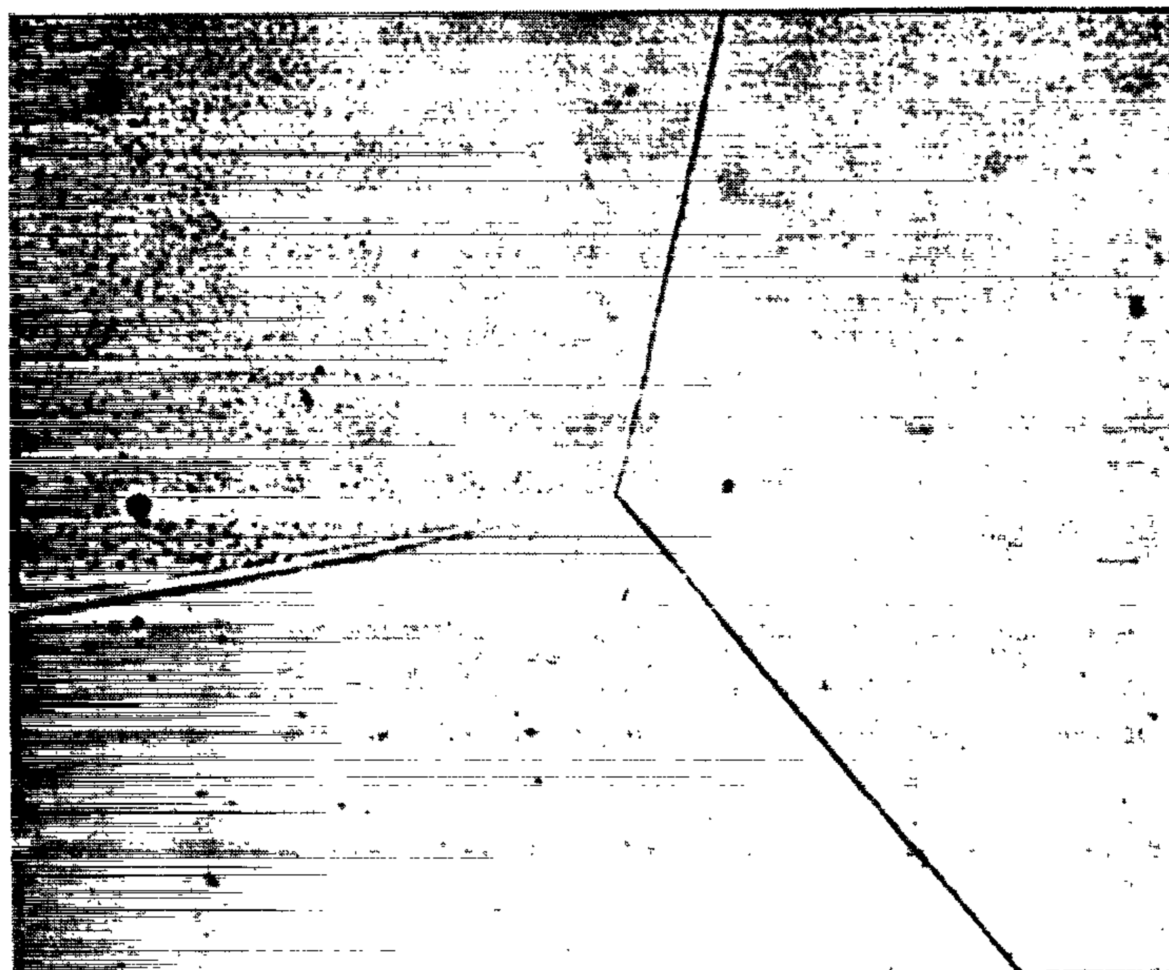


Fig. 2. — Chrome aluminothermique ayant subi quatre passages de zone fondue. La phase intergranulaire a disparu. Il reste quelques inclusions. (G × 280.)

Après quatre passages de zone fondue à la vitesse de 4 cm/h, on constate une diminution du poids du barreau de l'ordre de 10 %. Elle est due à la distillation et à la formation de dendrites sur les bords de la nacelle.

L'étude micrographique est effectuée après polissage électrochimique ([4]). Sur la figure 1, on voit la précipitation intergranulaire abondante existant dans le chrome de départ. La figure 2 est relative au métal de zone fondue. On constate la disparition de la précipitation. Toutefois, il subsiste encore quelques inclusions d'oxyde ([5]).

Nous avons effectué des dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl. On constate que la teneur en azote s'est abaissée de 350 à 70.10^{-6} dans un échantillon prélevé en tête du barreau. L'analyse spectrographique montre qu'on élimine une grande partie de l'aluminium et que le fer et le silicium se sont déplacés vers la queue du barreau.

Nous avons observé une variation de la dureté Vickers du métal de la tête (108 ± 2 kg/mm^2) vers la queue (162 ± 5 kg/mm^2).

Le métal ainsi obtenu est laminable à 400°C sans qu'il apparaisse de fissures alors que le métal de départ est encore fragile à 900°C.

Les recherches se poursuivent pour déterminer le ou les oligoéléments responsables de cette propriété.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) M. MANCEAUX, *Thèse*, Paris, 1965 (sous presse).
(2) A. V. SEYBOLT et R. A. ORIANI, *J. Metals*, 8, 1956, p. 556.
(3) P. F. STEIN, Z. R. LOW et A. V. SEYBOLT, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1253.
(4) A. JACQUET, *La Recherche aéronautique*, 90, 1962, p. 15.
(5) R. E. HOOK et A. M. ADAIR, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1279.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Analogie des processus de diffusion des électrons de conduction par les impuretés et par la surface d'un échantillon.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Karstein Forsvoll**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la résistivité électrique d'échantillons d'étain entre 3,75 et 4,22°K on a constaté que le coefficient K de la résistivité idéale $\rho_i = KT^5$ (loi de Bloch) varie en fonction de la pureté et du diamètre et que la surface d'un échantillon semble jouer un rôle analogue aux impuretés dans la diffusion des électrons.

Différents auteurs [(1) à (4)] ont constaté que l'étain suit la loi de Bloch dans le domaine des températures inférieures à 10°K, c'est-à-dire que la résistivité de ce métal s'exprime par la relation

$$\rho^{T°K} = \rho^{0°K} + KT^5.$$

Nous avons déjà montré dans une Note précédente (4) que le coefficient K varie avec la concentration en impuretés.

Pour étudier l'influence du diamètre sur le coefficient de la loi de Bloch, nous avons préparé par tréfilage deux échantillons A et B d'environ 50 cm de longueur et d'un diamètre de 6 mm environ, à partir de deux portions (nos 10 et 12) prélevées sur un barreau d'étain traité par zone fondue. Ces échantillons ont été mis en forme d'épingle à cheveux. Les contacts électriques pressés aux extrémités des deux branches de l'épingle assurant la sustentation, cette forme laisse libre l'échantillon de se dilater ou de se contracter au cours des changements de température. Les mesures de résistivité de ces épingles ont été effectuées après chaque amincissement. Ces amincissements ont été obtenus par dissolution chimique à l'aide d'un bain de brillantage (5) afin de ne pas modifier la structure cristalline des échantillons, puisque l'étain est un métal anisotrope. Les diamètres successifs ont été déduits de la mesure de la résistance de l'échantillon aux températures de l'azote liquide, de la glace fondante et de 20°C. Afin d'être assurés qu'aucun écrouissage accidentel ne vienne fausser l'étude de l'effet de dimension, nous avons pris soin de recuire à 210°C pendant 48 h les échantillons avant chaque mesure.

Les résistivités des épingles A et B pour les différents diamètres en fonction de la température sont exprimées par les courbes de la figure 1. Si l'on porte les valeurs de ces résistivités en fonction de la cinquième puissance de la température, les courbes relatives aux divers diamètres sont des droites dont la pente croît à mesure que diminuent les dimensions de l'échantillon (*fig.* 2). Le coefficient K de la loi de Bloch varie donc en fonction inverse du diamètre. L'extrapolation des courbes $\rho = f(T^5)$ jusqu'au zéro absolu permet d'obtenir les résistivités $\rho_d^{0°K}$ à cette température pour les divers diamètres considérés. La connaissance de ces résis-

tivités permet de calculer en utilisant les tables de Sondheimer ([6]) la valeur du libre parcours moyen électronique l et celle de la résistivité à l'état massif au zéro absolu $\rho_\infty^{0°K}$, c'est-à-dire la résistivité résiduelle. Quant au coefficient K, sa valeur pour un milieu aux dimensions infinies a été également obtenue par extrapolation. Il en résulte pour la variation de la résistivité à l'état massif des échantillons A et B en fonction de la température les expressions suivantes :

Pour A : $\rho_\infty^{T°K} = (0,45.10^{-10} + 5,06.10^{-14}.T^5)\,\Omega.\text{cm}$;

Pour B : $\rho_\infty^{T°K} = (0,50.10^{-10} + 5,33.10^{-14}.T^5)\,\Omega.\text{cm}$.

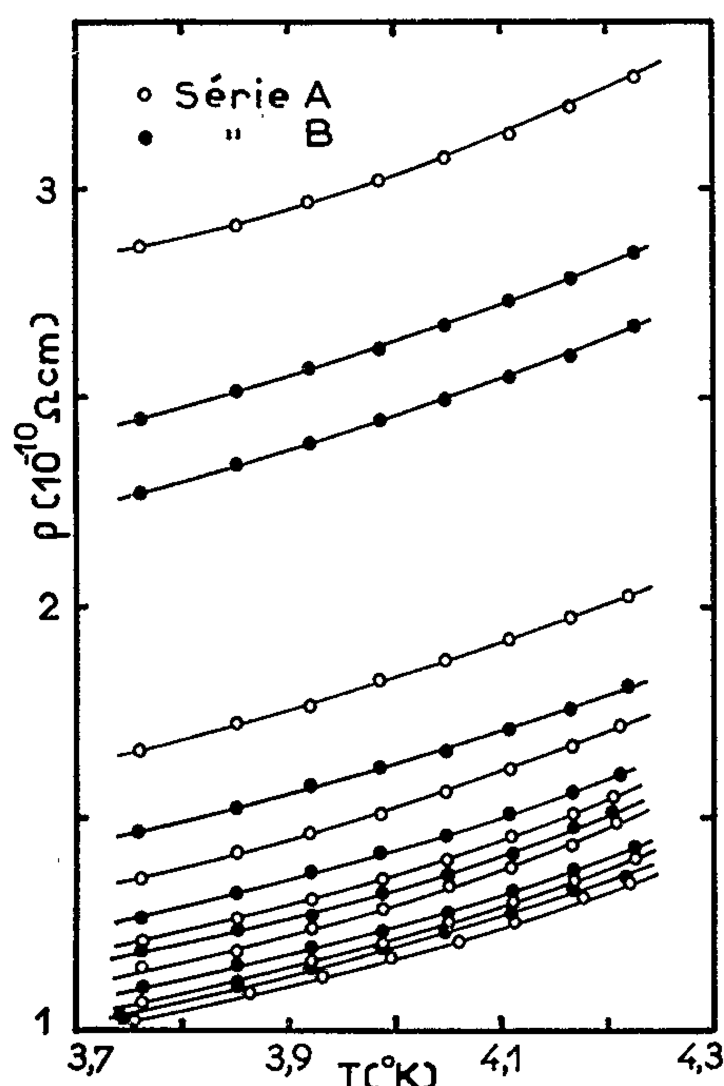


Fig. 1.

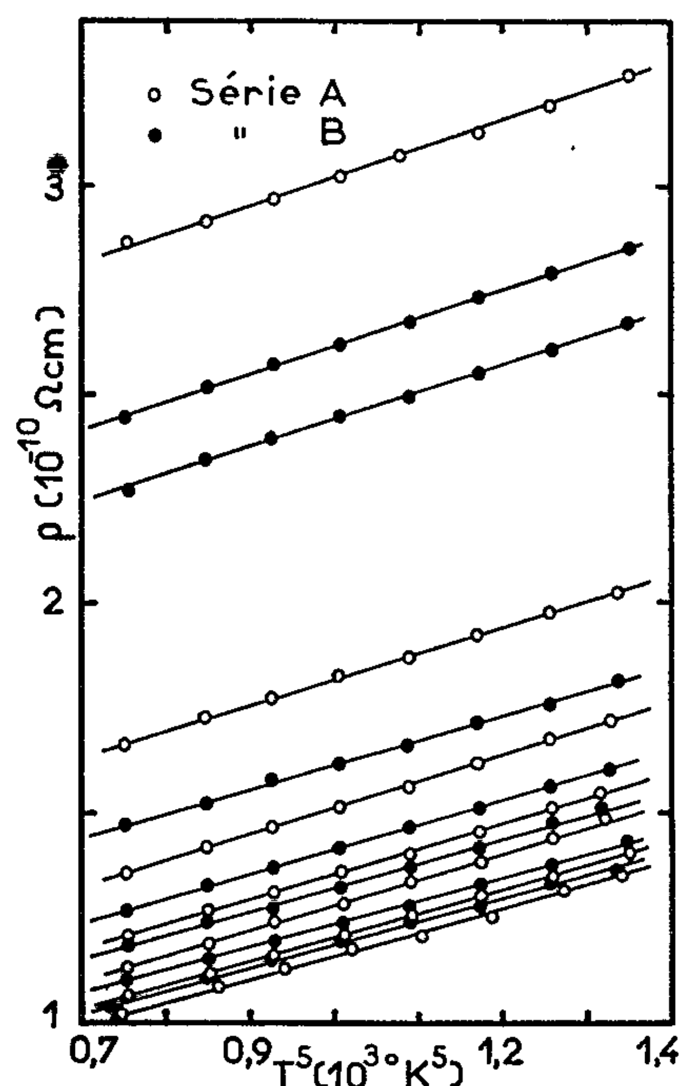


Fig. 2.

Variation de la résistivité en fonction de la température T (*fig.* 1) ou de T^5 (*fig.* 2) pour différents diamètres.
Les diamètres les plus faibles correspondent aux courbes supérieures.

Sur la figure 3 nous avons porté, dans le cas des échantillons A et B, les valeurs du coefficient K de la loi de Bloch en fonction de la résistivité à 4,2°K pour les différentes valeurs du diamètre. Comme nous disposions des valeurs de ce coefficient pour des échantillons de moindre pureté (colonne C du tableau) il nous a semblé intéressant de les porter sur le même graphique.

Le fait qu'on puisse ordonner sur une même courbe les valeurs du coefficient K, qu'elles correspondent aux échantillons pour lesquels K est essentiellement fonction de la pureté ou qu'elles soient relatives à des

échantillons pour lesquels K dépend en grande partie de l'effet de dimension, tend à laisser supposer que les parois jouent dans la limitation du libre parcours électronique un rôle semblable à celui des impuretés. Notons

A	d (mm)	5,24	4,41	3,78	3,18	2,48	1,65	0,8
	K (10^{-14} Ω.cm/deg^5)	5,5	5,7	6,1	6,0	6,3	6,4	7,0
	$\rho_d^{0°K}$ (10^{-10} Ω.cm)	0,61	0,64	0,68	0,76	0,89	1,17	2,3
B	d (mm)	5,79	4,66	3,52	2,86	1,99	1,14	1,03
	K (10^{-14} Ω.cm/deg^5)	5,4	5,6	5,7	5,8	5,8	6,6	6,7
	$\rho_d^{0°K}$ (10^{-10} Ω.cm)	0,64	0,67	0,75	0,83	1,03	1,8	1,9
C	d (mm)	5,27	5,21	5,29	5,30	5,28	5,28	–
	K (10^{-14} Ω.cm/deg^5)	6,9	7,1	8,4	8,6	33	38	–
	$\rho_d^{0°K}$ (10^{-10} Ω.cm)	2,86	2,85	6,51	6,10	207	232	–

que sur la figure 3 nous avons aussi porté la variation de K en fonction de la résistivité au zéro absolu. Cette dernière courbe extrapolée jusqu'à résistance nulle donne une valeur du coefficient K comprise entre 1 et 3.10^{-14} Ω.cm/deg^5. Cette valeur est en accord avec celle qu'on

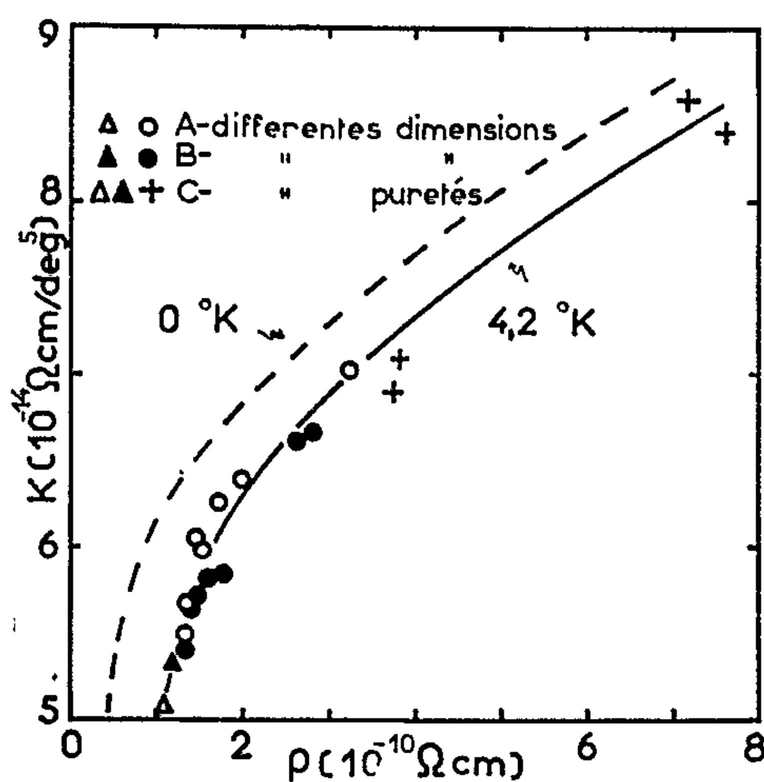


Fig. 3.

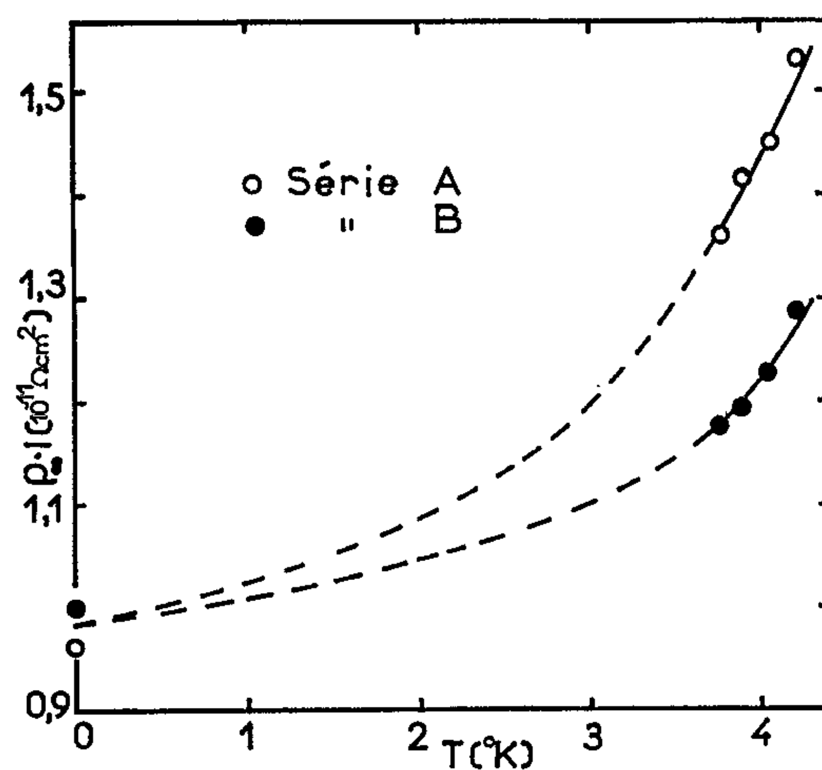


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du coefficient K en fonction de la résistivité à 4,2 et 0°K.

Fig. 4. — Variation du produit $\rho_\infty.l$ en fonction de la température.

peut déduire de l'expression théorique de la résistivité idéale due à Bloch et de la connaissance de la température de Debye de l'étain $\theta_R = 183$°K ([7]) et de la résistivité à cette température $\rho_0 = 6{,}6.10^{-6}$ Ω.cm, à savoir $1{,}6.10^{-14}$ Ω.cm/deg^5.

La variation du coefficient K avec le diamètre a pour corollaire celle du produit de la résistivité à l'état massif ρ_∞ par le libre parcours moyen l en fonction de la température. La figure 4 montre que ce produit $\rho_\infty.l$ diminue quand la température s'abaisse pour atteindre la valeur

de $0{,}96.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$ pour A et $1{,}00.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$ pour B à la température du zéro absolu. Ces dernières valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par Chambers (8) par mesure d'anomalie d'effet de peau, méthode qui donne une valeur qui ne dépend que de l'aire libre de la surface de Fermi. Aleksandrov (9) a trouvé une valeur de $1{,}02.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$ par mesure de résistivité électrique à différents diamètres. Cette influence de la température sur l'effet de dimension et la valeur du produit $\rho_\infty.l$ a été observée pour la première fois par Olsen (10) dans le cas de l'indium. Cet auteur attribue l'origine du phénomène au fait qu'à mesure que les dimensions de l'échantillon diminuent par rapport au libre parcours moyen électronique, les déviations d'angle faible résultant des collisions électron-phonon tendent à accroître de plus en plus la diffusion des électrons par les parois de l'échantillon.

Nous avons ainsi montré que la surface d'un échantillon semble jouer un rôle analogue aux impuretés dans la diffusion des électrons de conduction et que seule la valeur du produit $\rho_\infty.l$ au zéro absolu, déduite de mesures de résistivité à divers diamètres, se trouve liée à l'aire libre de la surface de Fermi.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. J. VAN DEN BERG, *Physica*, 14, 1948, p. 111.
(2) V. B. ZERNOV et YU V. SHARVIN, *J. Expér. Théor. Phys.* (*U. R. S. S.*), 36, 1959, p. 1038.
(3) B. N. ALEKSANDROV et I. G. D'YAKOV, *J. Expér. Théor. Phys.* (*U. R. S. S.*), 43, 1962, p. 852.
(4) R. REICH et VU QUANG KINH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 156 et 4432.
(5) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2350.
(6) E. H. SONDHEIMER, *Adv. Phys.*, 1, 1952, p. 1.
(7) R. REICH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3298.
(8) R. G. CHAMBERS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 215, 1952, p. 481.
(9) B. N. ALEKSANDROV, *J. Expér. Théor. Phys.* (*U. R. S. S.*), 43, 1962, p. 399.
(10) J. L. OLSEN, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 713.

*(Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S.
15, rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Restauration de la résistivité électrique du nickel après laminage dans l'azote liquide.* Note (*) de MM. **Pierre Merklen** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation du nickel par laminage à 77°K permet de mettre en évidence trois stades principaux de restauration de la résistivité électrique, qui précèdent la recristallisation. Ils se produisent respectivement vers 185, 235 et 325°K.

Après déformation à la température ordinaire, la résistivité électrique du nickel pur se restaure en deux étapes [1]. Il était intéressant d'effectuer la déformation à température plus basse, afin de déceler l'existence éventuelle de processus de restauration se produisant au-dessous de la température ambiante.

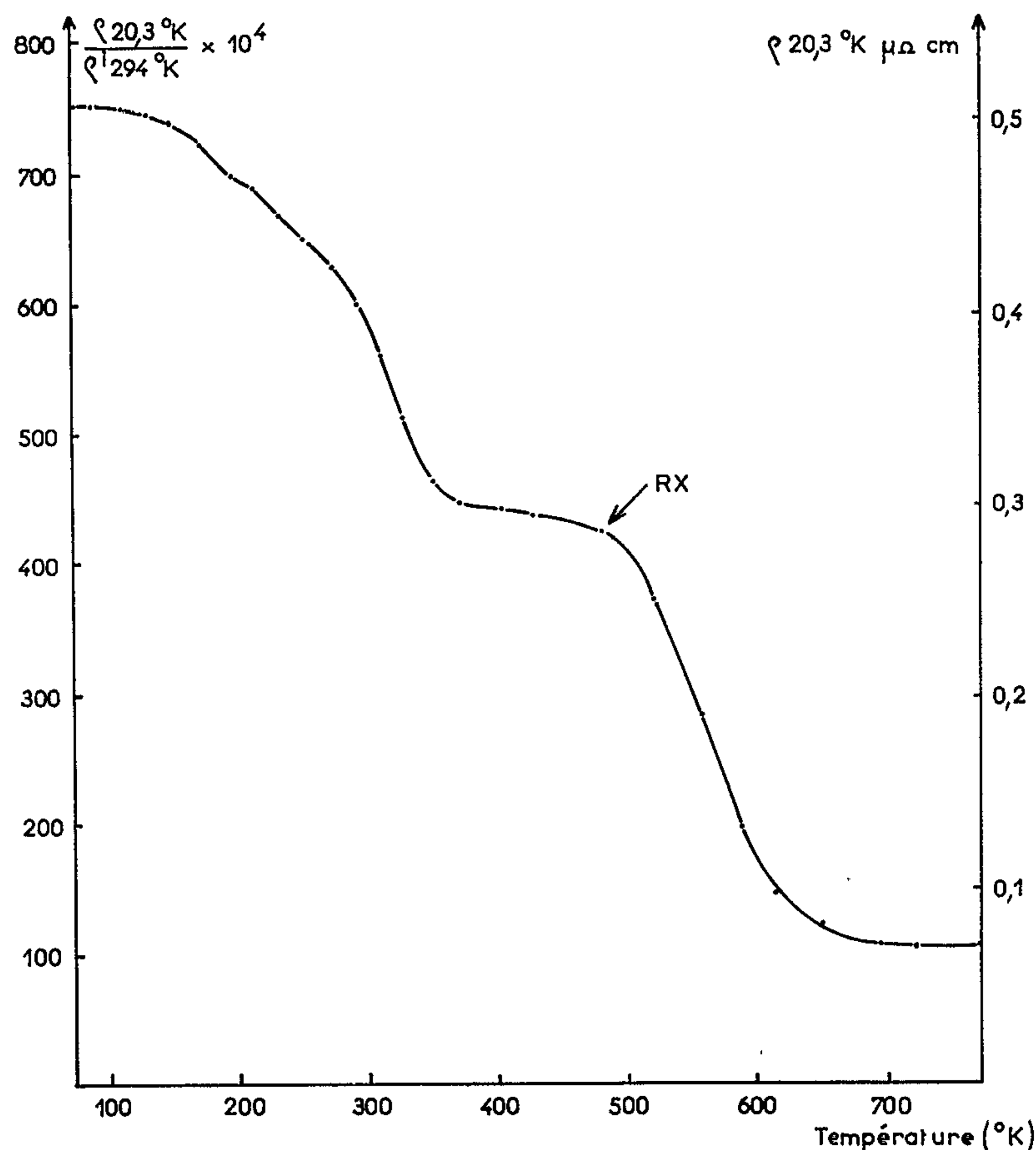


Fig. 1. — Évolution de la résistivité électrique du nickel laminé de 89 % dans l'azote liquide, au cours de recuits successifs de 60 mn à des températures croissant de 20 en 20°K ($\rho_{20,3}$°K, résistivité électrique à 20,3°K; ρ' 294°K, résistivité idéale, à 294°K, du nickel recuit à haute température).

Des échantillons de nickel électrolytique de titre voisin de 99,94 % (impuretés principales : cobalt, fer, cuivre), ont été recuits 15 h à 1200°C sous argon; les grains obtenus ont un diamètre de 250 μ. La déformation est effectuée par laminage dans l'azote liquide, à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0$ compris entre 65 et 95 % (e_0, épaisseur initiale; e, épaisseur finale). Les échantillons sont fixés, dans l'azote liquide, sur leurs supports et recuits successivement pendant des durées de 1 h à des températures croissantes espacées de 20°. La mesure de la résistivité électrique est effectuée à la température d'ébullition de l'hydrogène (20,3°K) et les valeurs sont rapportées à la résistivité idéale du nickel à 294°K.

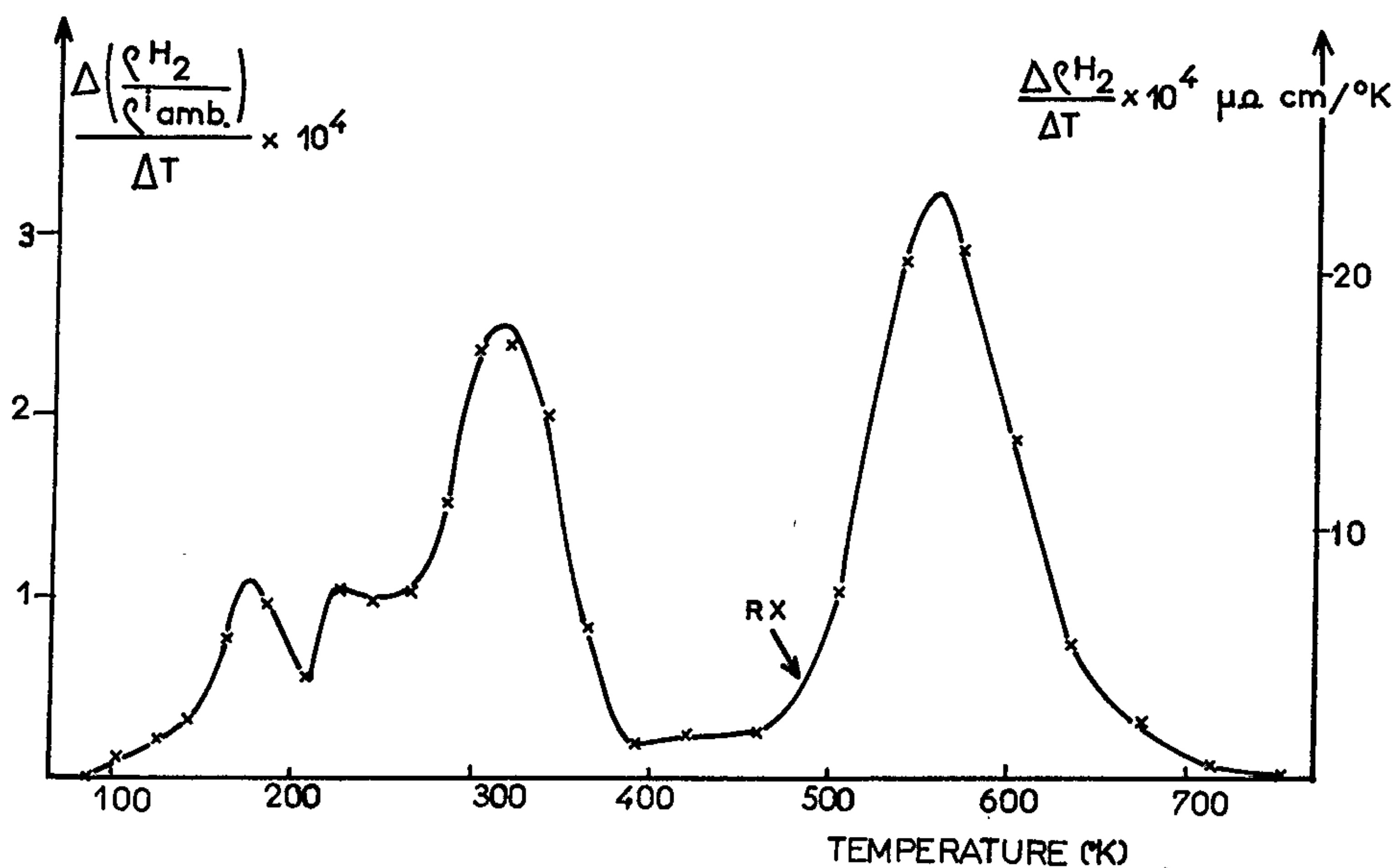


Fig. 2. — Courbe différentielle (mêmes conditions que pour la figure 1).

En ordonnée : valeur du rapport $\Delta\rho/\Delta T$ pour chacun des intervalles de la courbe isochrone
En abscisse : température moyenne de l'intervalle considéré.

La figure 1 représente une courbe caractéristique de variation de la résistivité électrique (taux de déformation : 89 %). On observe principalement une variation complexe entre 90 et 380°K, suivie d'une chute de résistivité entre 420 et 620°K. La flèche indique l'apparition des premiers germes de recristallisation décelables par rayons X. Les détails des phénomènes de restauration sont mieux mis en évidence sur la courbe différentielle, obtenue en portant en fonction de la température de recuit, la diminution de la résistivité électrique correspondant à une élévation de température de 1°K (*fig.* 2). On observe, entre 80 et 770°K, quatre pics sur la courbe traduisant la présence de quatre stades de restauration.

Le premier, bien défini, se situe vers 185°K. On a ensuite un ralentissement de l'évolution, suivi d'un second maximum vers 235°K. Ce stade est peu marqué sur la courbe de la figure 2, mais il est beaucoup plus apparent dans le cas d'un échantillon déformé de 95 % (*fig.* 3). Au-dessus de la température ambiante, on obtient un pic important vers 325°K, un léger plateau entre 380 et 450°K et enfin, un maximum à 560°K. L'examen des éprouvettes par diffraction des rayons X permet de montrer que ce dernier stade est dû à la recristallisation du métal.

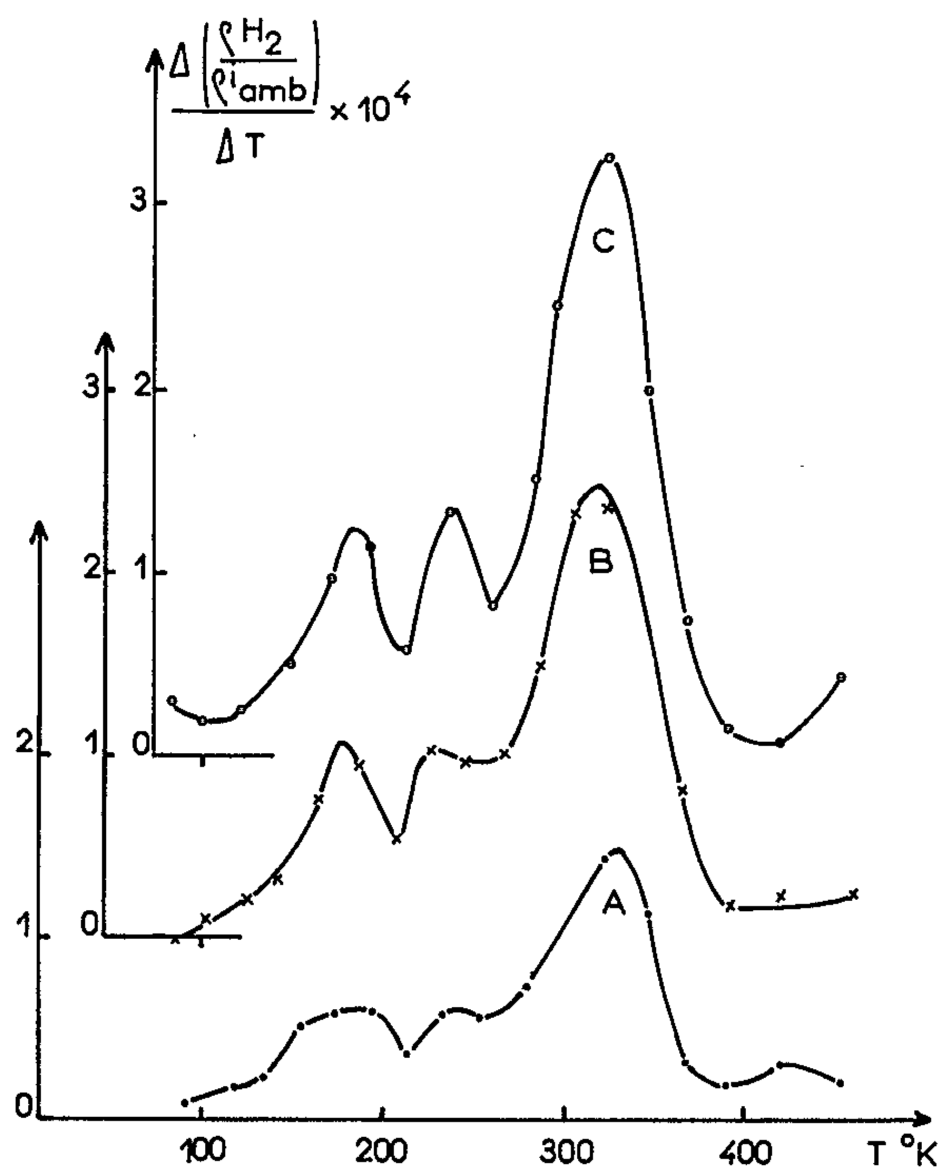


Fig. 3. — Courbes différentielles relatives à des taux de déformation de 65 % (courbe A), 89 % (courbe B) et 95 % (courbe C).

L'allure générale de l'évolution est peu modifiée par un changement du taux de déformation, entre 65 et 95 % (*fig.* 3). Les trois premiers stades se produisent sensiblement dans les mêmes intervalles de température mais sont d'autant plus distincts que la déformation est plus forte. Au contraire, le dernier stade (recristallisation), se produit à une température plus basse lorsque le taux de laminage est plus élevé.

Compte tenu des différences de vitesse de montée en température, les résultats de nos mesures de résistivité sont en bon accord avec les mesures calorimétriques de Van den Beukel (2), effectuées sur du nickel comprimé de 50 %.

Il faut remarquer que, si le stade de restauration situé vers 325°K se retrouve dans des expériences d'irradiation par les neutrons (3), les deux stades situés vers 195 et 235°K semblent particuliers à la déformation car ils ne s'observent pas dans le nickel irradié [(4), (5)].

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. SIMSON et R. SIZMANN, *Z. Naturf.*, 17 *a*, 1962, p. 596.
(2) A. VAN DEN BEUKEL, *Acta Met.*, 11, 1962, p. 97.
(3) A. SOSIN et J. A. BRINKMAN, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 478.
(4) P. LUCASSON et R. M. WALKER, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 485.
(5) P. PERETTO, P. MOSER et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 499.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères séquencés à partir des épisulfures.* Note (*) de Mlle **Sylvie Boileau** et M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Les épisulfures donnant des « polymères vivants » par polymérisation anionique, il a été possible de préparer des copolymères séquencés bien définis : polysulfure de propylène-polysulfure d'éthylène et polystyrolène-polysulfure de propylène. Ces derniers possèdent une distribution des masses moléculaires assez étroite.

Dans des publications précédentes [(1), (2)] nous avons montré qu'il était possible de polymériser les épisulfures en amorçant la réaction avec le naphtalène sodium, et d'obtenir ainsi des « polymères vivants ». Nous signalions aussi la possibilité de préparer des copolymères séquencés bien définis par cette méthode (2). Nous donnerons ici deux exemples de ces préparations, qui ont déjà été indiquées dans une publication antérieure (3). Il s'agit dans les deux cas de copolymères à trois séquences obtenus à partir d'un premier homopolymère renfermant deux centres actifs par macromolécule. Le premier copolymère est obtenu par fixation du sulfure d'éthylène sur un polymère « vivant » du sulfure de propylène, le second par fixation du sulfure de propylène sur du polystyrolène « vivant ».

1. *Copolymères séquencés sulfure de propylène-sulfure d'éthylène.* — Nous avons préparé des copolymères de masses moléculaires relativement faibles (10 à 20 000) dans le but d'obtenir des produits solubles. En effet, en raison de leur cristallinité élevée, les homopolymères du sulfure d'éthylène et ses copolymères séquencés de masses moléculaires élevées ne sont solubles que dans de rares solvants et au-dessus de 150°C.

Le sulfure d'éthylène a été ajouté à — 70°C à une solution de polysulfure de propylène « vivant » dans le tétrahydrofuranne. On observe une prise en masse de la solution lorsqu'on élève la température jusqu'à 20°C. Afin d'éviter une oxydation des groupes thiolate terminaux, on fait ensuite réagir avec une solution d'iodoacétamide dans le tétrahydrofuranne. Les rendements sont quantitatifs. Les copolymères ont été extraits par le benzène (BP_1) ou par l'oxyde de propylène (BP_2), afin de dissoudre l'homopolymère du sulfure de propylène éventuellement présent. L'échantillon BP_1 en contenait 10 %, l'échantillon BP_2, 14 %. L'analyse élémentaire des polymères permet de calculer les proportions pondérales des monomères, qui sont indiquées dans le tableau I.

Il n'est pas possible de séparer l'homopolymère éventuel de sulfure d'éthylène contenu dans BP_1 car ce copolymère présente les mêmes caractéristiques d'insolubilité que le polysulfure d'éthylène. Par contre, l'échantillon BP_2 se dissout entièrement dans le dioxanne à chaud et dans le chloroforme à l'ébullition. Ceci montre qu'il ne contient pas

TABLEAU I.

Composition pondérale des copolymères séquencés des sulfures d'éthylène et de propylène renfermant trois séquences.

Copolymère.		$\overline{M}_n$ théorique.	Polysulfure de propylène (%).	Polysulfure d'éthylène (%).
BP_1	avant extraction	9 000	58	42
	après »	–	50	50
BP_2	avant extraction	22 000	78	22
	après »	–	75	25

d'homopolymère du sulfure d'éthylène, qui est insoluble dans ces solvants même lorsque les masses moléculaires sont beaucoup plus faibles que celles des séquences ici présentes. Ce résultat est important car il montre que le sulfure d'éthylène se polymérise lui aussi en donnant des « polymères vivants », ce qu'il n'est pas facile de prouver directement en raison des difficultés de mesure de la masse moléculaire des homopolymères.

2. *Copolymères séquencés styrolène-sulfure de propylène.* — Le styrolène (3,3 g) a été polymérisé en amorçant par le biphényle sodium en solution dans le tétrahydrofuranne (370 ml). Une partie de la solution (184 ml) a été isolée sous vide afin d'obtenir un échantillon de polystyrolène. Un dosage spectrophotométrique des centres actifs du polystyrolène est en bon accord avec la concentration en agent d'amorçage ($0,61 . 10^{-4}$ mole). Lorsqu'on ajoute à — 70°C le sulfure de propylène (1,65 g) à la solution restante, on observe une décoloration immédiate de la solution. Cet amorçage rapide de la polymérisation de l'épisulfure est favorable à l'obtention d'un copolymère isomoléculaire, d'autant plus que la réaction de croissance ne se produit qu'au-dessus de — 40°C avec une vitesse appréciable.

En fin de réaction, on fait réagir les extrémités thiolate du polymère avec le bromure d'éthyle, afin de les transformer en fonctions sulfure. Le polymère est précipité par le méthanol. La quantité d'homopolymère du styrolène présente, extraite par le cyclohexane à 40°C, est très faible (2 %). Il n'a pas été possible de trouver un solvant sélectif du polysulfure de propylène.

La composition théorique du copolymère, fondée sur les quantités de monomère utilisées, est de 52,1 % de polystyrolène et de 47,9 % de polysulfure de propylène. Ceci correspond à une teneur en soufre de 20,71 % alors que l'analyse donne 20,64 %.

Le tableau II donne les valeurs des masses moléculaires théoriques et expérimentales.

Les $\overline{M}_n$ ont été déterminés par osmométrie; les $\overline{M}_p$ ont été déterminés par diffusion de la lumière dans trois solvants différents. Si l'on appelle respectivement ν, ν_A et ν_B les valeurs de l'incrément d'indice du copolymère, du polystyrolène et du polysulfure de propylène, la masse molé-

TABLEAU II.

Masses moléculaires de la séquence polystyrolène et du copolymère séquencé du styrolène avec le sulfure de propylène.

	$\overline{M}_n$ théorique.	$\overline{M}_n$ osmom.	$\overline{M}_p$.	Solvants.	$\frac{dn}{dc} = \nu$.
Polystyrolène.....	108 000	114 000	129 000	Benzène	0,106
Copolymère......	216 000	230 000	284 000	»	0,099₁
	–	–	271 000	Dioxanne	0,167₅
	–	–	270 000	Méthyléthylcétone	0,211₈

culaire apparente $\overline{M}_p$ obtenue par diffusion de la lumière se rapproche d'autant plus de la masse vraie que la valeur $(\nu_A - \nu_B)/\nu$ est plus petite, c'est-à-dire lorsque la valeur de ν est plus grande ([4]). La valeur de $\overline{M}_p$ la plus proche de la masse vraie est donc égale à 270 000, et l'on peut dire que l'indice d'hétérogénéité $\overline{M}_p/\overline{M}_n$ du copolymère est au plus égal à 1,17. La valeur obtenue pour l'homopolymère du styrolène est 1,13. Il s'agit donc d'un copolymère pour lequel la distribution des masses moléculaires des séquences est assez resserrée.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) S. Boileau, J. Coste, J. M. Raynal et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2774.
(2) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 180.
(3) S. Boileau, *Thèse*, Paris, 12 mai 1964.
(4) H. Benoit et W. Bushuk, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1616.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude des fréquences des vibrations caractéristiques de dialcoxydibutylétains.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Mendelsohn, Annette Marchand** et M. **Jacques Valade**, présentée par M. Georges Champetier.

Spectres infrarouges de quelques dialcoxydibutylétains. Les attributions des fréquences d'absorption caractéristiques de ces molécules sont proposées.

L'analyse systématique des spectres d'absorption infrarouge d'une série d'alcoxytributylétains nous a conduits à attribuer les vibrations de valence $\nu_a(SnOC)$ et $\nu_s(SnOC)$ du groupe fonctionnel de ces composés ([1]).

Nous étendons notre étude aux dialcoxydibutylétains $(C_4H_9)_2Sn(OR)_2$, R désignant CH_3 [I], C_3H_7 [II], C_4H_9 [III], C_5H_{11} [IV], C_8H_{17} [V], C_6H_{11} [VI] et tert-C_4H_9 [VII].

Les dérivés [I] et [II] sont obtenus par action de $(C_4H_9)_2SnCl_2$ sur l'alcoolate de sodium correspondant ([2]); la transalcoxylation de $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ par les acétates de butyle et de tertiobutyle d'une part ([3]), par les alcools (pentanol, octanol, hexanol) d'autre part ([4]), permet d'isoler les composés [III], [VII] et [IV], [V], [VI].

Les spectres infrarouges de toutes ces molécules ont été enregistrés de 3 600 à 400 cm^{-1}, à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le cyclohexane et l'hexane suivant la région considérée; le sulfure de carbone, qui réagit sur les dérivés alcoxylés de l'étain, n'a pu être utilisé.

Vibration de valence $\nu(CO)$. — Les deux vibrateurs CO, n'ayant aucun atome en commun, ne peuvent être couplés entre eux; on n'attend donc qu'une seule vibration $\nu(CO)$, dont la fréquence d'absorption se situe dans le même domaine que celle des alcools (1200-1000 cm^{-1}) ([5]).

Sur tous les spectres des dialcoxydibutylétains, on relève une bande forte entre 1100 et 950 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(CO)$, car elle est la plus intense dans cette région et elle n'apparaît pas sur le spectre de $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (1063 cm^{-1} pour [I], 1068 pour [II], 1074 pour [III], 1072 pour [V], 1066 pour [VI], 959 pour [VII]). De plus, lorsqu'on emploie un solvant donneur de protons comme le chloroforme, cette bande subit un déplacement important vers les basses fréquences (tableau), alors que les autres bandes de la région, dues aux vibrations propres des groupes alkyles, sont peu affectées. Dans certains cas ([II], [V], [VI], [VII]) le spectre de la solution dans le chloroforme présente à la fois les bandes libres et associées. Pour le composé [IV] les deux absorptions fortes relevées à 1076 et 1057 cm^{-1} ne sont abaissées que de 3 cm^{-1}; d'autre part, leurs intensités sont modifiées, ce qui conduit à envisager une résonance de Fermi entre la vibration $\nu(CO)$ et une vibration provenant du

groupement alkyle. On notera dans le dérivé [VII] une fréquence relativement basse pour $\nu(CO)$, comparable à celle observée dans le tertiobutoxytributylétain pour $\nu_a(SnOC)$.

Notre attribution, confirmée par les résultats de l'effet de solvant, diffère de celles proposées par d'autres auteurs [(6), (7), (8)].

VIBRATIONS DE VALENCE $\nu(CSnC)$ ET $\nu(OSnO)$. — Nous étudierons simultanément ces vibrations; en effet, la répartition des masses étant peu différente dans les vibrateurs OSnO et CSnC, leurs fréquences d'absorption doivent être voisines.

Entre 400 et 700 cm^{-1} deux vibrations de valence $\nu(CSnC)$ sont attendues, l'une correspondant au mouvement en phase $\nu_s(CSnC)$, l'autre à celui en opposition de phase $\nu_a(CSnC)$. Afin de préciser, dans cet intervalle de fréquences, leur position, nous avons enregistré le spectre du dichlorure de dibutylétain dont nous plaçons, en accord avec Butcher (9) et Tobin (10), les vibrations $\nu_s(CSnC)$ à 515 cm^{-1} et $\nu_a(CSnC)$ à 604 cm^{-1}.

Pour le groupe OSnO, les deux vibrateurs SnO sont couplés; le domaine d'absorption des vibrations de valence antisymétrique $\nu_a(OSnO)$ et symétrique $\nu_s(OSnO)$ peut être déduit de la connaissance de celui du vibrateur SnOSn. Pour l'hexabutyldistannoxane, la moyenne des fréquences de vibration $\nu_a(SnOSn)$ et $\nu_s(SnOSn)$ est de 595 cm^{-1} (1); on attendra donc les vibrations $\nu_a(OSnO)$ et $\nu_s(OSnO)$ de part et d'autre de cette valeur, le couplage étant ici moins important que dans les stannoxanes.

a. Vibrations de valence symétriques $\nu_s(CSnC)$ et $\nu_s(OSnO)$. — Sur les spectres des dialcoxydibutylétains, nous observons une suite de bandes à 511 ± 7 cm^{-1}; il nous paraît logique de les attribuer à $\nu_s(CSnC)$ comme nous l'avons fait pour les alcoxytributylétains (1) et le dichlorure de dibutylétain.

Les bandes 471 et 485 cm^{-1} des spectres des composés [I] et [II] sont attribuées à la vibration $\nu_s(OSnO)$; en effet, elles se trouvent dans la région prévue et n'apparaissent pas sur les spectres du dichlorure de dibutylétain, du tétrabutylétain et des alcoxytributylétains correspondants. Dans les autres dérivés dialcoxylés étudiés, une absorption voisine de 480 cm^{-1} diminue d'intensité au fur et à mesure que le nombre de carbone du groupe alcoxy augmente; elle semble provenir également de la vibration $\nu_s(OSnO)$. Pour les composés [VI] ou [VII], cette région spectrale est perturbée par les vibrations propres aux groupements cyclohexyles ou tertiobutyles.

b. Vibrations antisymétriques $\nu_a(CSnC)$ *et* $\nu_a(OSnO)$. — La comparaison du spectre de $(C_4H_9)_2SnCl_2$ avec ceux des dérivés [I] à [VII] met en évidence un massif d'absorption, large de 10 à 20 cm^{-1}, vers 600 cm^{-1}. Dans presque tous les cas, on distingue deux maximums plus ou moins accentués, dont les fréquences sont indiquées sur le tableau.

Fréquences des vibrations de valence des groupes d'atomes caractéristiques des dialcoxydibutylétains $(C_4H_9)_2Sn(OR)_2$.

		ν(CO).		ν_a(OSnO) et ν_a(CSnC).		ν_s(CSnC).	ν_s(OSnO).
	Solvants	CCl_4.	$HCCl_3$.	C_6H_{14}.		C_6H_{14}.	C_6H_{14}.
n°	R.	ν.	ν.	ν.	ν.	ν.	ν.
I	CH_3	1063 FF 1036 F	1053 FF 1035 F	616 f	*e* 603 f	515 mf	471 mf
II	C_3H_7	*e* 1072 mF 1068 mF - *e* 1048 mF	*e* 1072 mF 1068 mF *e* 1058 mF *e* 1048 mF	603 f	*e* 581 f	518 f	485 f
III	C_4H_9	1074 F *e* 1057 mF *e* 1039 mF 1032 mF	1068 F *e* 1057 mF *e* 1039 mF 1029 mF	*e* 611 f	598 f	509 f	*e* 487 f
IV	C_5H_{11}	1076 F 1057 mF	1073 mF 1054 F	611 f	*e* 584 f	506 ff	475 ff
V	C_8H_{17}	1072 mF *e* 1063 mF	*e* 1071 mF 1063 mF *e* 1054 mF	*e* 603 f	591 f	504 f	*e* 478 f
VI	C_6H_{11}	*e* 1076 F 1066 FF	*e* 1075 F 1066 FF *e* 1056 FF	604 f	*e* 586 f	516 f	*e* 474 ff
VII	tert-C_4H_9	959 F	*e* 959 mF 945 mF	*e* 611 f	*e* 602 f	513 ff	*e* 476 ff

ν, fréquence en cm^{-1}. Intensité : FF, très fort; mF, moyennement fort; F, fort; mf, moyennement faible; f, faible; ff, très faible; *e*, épaulement; les bandes non attribuées à ν(CO) sont en petits caractères. Spectrographe Leitz : prisme de NaCl (largeur de fente spectrale : 2,5 cm^{-1}) pour la région 1400-650 cm^{-1}. Prisme de KBr (largeur de fente spectrale : 5 cm^{-1}) pour la région 750-400 cm^{-1}. Réseaux pour les autres domaines.

Les concentrations *c* des composés [I] à [VII] et les épaisseurs de cellules *l* étaient de l'ordre de :

— dans CCl_4 : $c = 0{,}04$ à 0,6 Mole/L et $l = 0{,}2$ à 0,4 mm;

— dans $HCCl_3$: $c = 0{,}01$ à 0,2 Mole/L et $l = 0{,}1$ à 0,2 mm;

— dans C_6H_{14} : $c = 0{,}3$ à 0,6 Mole/L et $l = 0{,}2$ à 0,5 mm.

Ces bandes doivent correspondre aux vibrations ν_a(CSnC) et ν_a(OSnO), qui sont attendues dans cette région; il ne semble pas possible de pouvoir les attribuer individuellement. On pourrait envisager de les différencier en déplaçant la fréquence ν_a(OSnO), si l'on disposait d'un solvant polaire ne perturbant que l'oxygène sans affecter l'atome d'étain; mais, même si cette condition était remplie, la largeur du massif rend impossible toute interprétation.

Cette attribution s'oppose à celle de Butcher [6] qui, dans la série des dialcoxydibutylétains, place ν_s(SnO) à $610 \pm 5\ cm^{-1}$ et ν_a(SnO) à $676 \pm 3\ cm^{-1}$. Il nous paraît difficile en effet d'admettre cette dernière

assignation car les spectres des composés di- ou tributylés de l'étain, oxygénés ou non, présentent tous une absorption vers 670 cm^{-1}.

La comparaison des résultats obtenus pour les alcoxytributylétains [1] et pour les dialcoxydibutylétains montre que la vibration antisymétrique $\nu_a(SnOC)$ des composés tributylés a une fréquence voisine de celle du vibrateur non couplé $\nu(CO)$ des dérivés dibutylés correspondants. Il semble, par conséquent, que le couplage des deux vibrateurs SnO et CO du groupe SnOC soit faible. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu à propos des composés siliciés homologues [11].

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) A. Marchand, J. Mendelsohn et J. Valade, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1737.
(2) G. P. Mack, U. S. Patent, 2.745.820, cité dans *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 6219.
(3) J. Valade et M. Pereyre, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 3693.
(4) G. P. Mack et E. Parker, U. S. Patent, 2.727.917, cité dans *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 10961.
(5) R. N. Jones et C. Sandorfy, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
(6) F. K. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees et H. A. Willis, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 51.
(7) J. Lorberth et M. R. Kula, *Ber.*, (12), 97, 1964, p. 3444-3451.
(8) N. N. Vyshinskii et N. K. Rudnevskii, *Optics and Spectrosc.*, 10, 1961, p. 421.
(9) F. K. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, H. A. Willis, A. Anderson et H. A. Gebbie, *J. Organometallic Chemistry*, 1, 1964, p. 431.
(10) M. C. Tobin, *J. Mol. Spectr.*, 5, 1960, p. 65-71.
(11) A. Marchand, J. Valade, M. T. Forel, M. L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1142.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du* N-(*bromo* 1-*diméthyl* 3,5-*phényl*)-*benzène-sulfonamide.* Note (*) de Mme **Berthe Rérat**, MM. **Gérard Dauphin**, **Alain Kergomard** et **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de cette sulfonamide, $BrC_6H_2(CH_3)_2NHSO_2C_6H_5$, appartiennent au groupe de symétrie monoclinique n° 14 : $P2_1/n$. La maille a pour paramètres : $a = 14{,}51 \pm 0{,}05$; $b = 19{,}70 \pm 0{,}05$; $c = 5{,}10 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 92° \pm 1°$ et $Z = 4$.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir des projections du diagramme de Patterson suivant les axes *c* et *a*. Elle a été ensuite affinée par la méthode des moindres carrés appliquée aux 1580 réflexions observées. L'angle formé par le plan du cycle diméthylé et le plan CNS est de 80°. Ce résultat apporte une confirmation nouvelle à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison dans certains benzène-sulfonanilides substitués.

Dans une Note précédente [1] nous avons déterminé la structure d'un composé de formule $Br\,C_6H_4NH\,SO_2C_6H_4Cl$ dans le but d'apporter une confirmation à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison dans certains benzène-sulfonanilides substitués. L'empêchement stérique provient du chevauchement des sphères d'encombrement de l'atome de soufre et des atomes d'hydrogène fixés en ortho par rapport à l'atome d'azote sur le premier cycle. Il a pour conséquence une rotation du plan de ce cycle autour de la liaison CN, rotation qui empêche la conjugaison de ses électrons π avec le doublet libre de l'azote. On explique ainsi l'acidité anormale de ce composé.

Nous nous proposons l'étude de composés de la même famille et présentant ce phénomène de façon plus accentuée. Les résultats donnés ici concernent le dérivé diméthylé en ortho par rapport à l'atome d'azote mais ne comportant pas d'atome de chlore sur le deuxième cycle.

Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de leur solution dans l'acétone ou l'alcool à température ordinaire. Ils ont l'aspect de plaquettes incolores.

L'analyse du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg, en équiinclinaison.

La maille cristalline appartient au système monoclinique et a pour paramètres :

$$a = 14{,}51 \pm 0{,}05; \quad b = 19{,}70 \pm 0{,}05; \quad c = 5{,}10 \pm 0{,}02\ \text{Å};$$
$$\beta = 92° \pm 1° \quad (\lambda\, \text{Cu}\, K_\alpha = 1{,}5405\ \text{Å}).$$

Les valeurs de la densité mesurée et calculée sont en accord satisfaisant si l'on suppose que la maille contient 4 molécules ($D_m = 1{,}58 \pm 0{,}02$; $D_x = 1{,}55 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3}).

Les extinctions systématiques sont celles du groupe n° 14 : $P2_1/n$.

La structure a été déterminée en utilisant les projections du diagramme de Patterson suivant les axes c et a. Elles ont donné immédiatement les positions des atomes lourds (brome et soufre). Les autres atomes sont apparus assez nettement sur les projections correspondantes du diagramme de densité électronique calculées en utilisant les phases de la contribution des atomes lourds dans les facteurs de structure.

L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés, commencé d'abord sur les deux projections, a été poursuivi dans l'espace à trois dimensions avec toutes les réflexions observées.

Ces calculs d'affinement ont été traités sur machine Pallas au moyen d'un programme écrit par l'un d'entre nous (B. R.) et utilisant une matrice diagonale. Les corrections ΔB_j y sont appliquées au moyen de la formule :

$$\Delta B_j = \frac{\sum\limits_{hkl} (F_0 - F_c) \dfrac{\partial F_c}{\partial B_j}}{\sum\limits_{hkl} \left[\left(\dfrac{\partial F_c}{\partial B_j} \right)^2 - (F_0 - F_c) \dfrac{\partial^2 F_c}{\partial B_j^2} \right]},$$

c'est-à-dire sans négliger les termes en $\partial^2 F_c / \partial B_j^2$.

Dans ces conditions, le temps de calcul, par cycle d'affinement, était de 45 mn environ pour 1 580 réflexions et 19 atomes (76 paramètres).

Les paramètres atomiques obtenus sont donnés dans le tableau. Ils correspondent à un facteur résiduel $R = 0,20$.

TABLEAU.

	x.	y.	z.	B (Å²).
Br	0,0824	0,1637	0,1905	4,56
S	0,3448	−0,1402	0,4524	1,32
C_1	0,1585	0,0904	0,3389	3,76
C_2	0,2491	0,0848	0,2254	2,44
C_3	0,3052	0,0328	0,3245	2,08
C_4	0,2708	−0,0130	0,5105	1,60
C_5	0,1831	−0,0065	0,6093	2,60
C_6	0,1214	0,0471	0,5101	3,44
C_7	0,1411	−0,0513	0,8254	2,00
C_8	0,4062	0,0297	0,2256	2,52
N	0,3297	−0,0693	0,6144	1,40
O_1	0,3416	−0,1222	0,1833	2,68
O_2	0,4281	−0,1721	0,5672	3,48
C_9	0,2508	−0,1951	0,5177	1,80
C_{10}	0,2617	−0,2369	0,7242	2,88
C_{11}	0,1813	−0,2800	0,7694	4,24
C_{12}	0,1012	−0,2806	0,5927	3,80
C_{13}	0,0928	−0,2343	0,3952	5,20
C_{14}	0,1684	−0,1908	0,3309	2,52

L'angle formé par le plan du premier cycle hexagonal et le plan CNS est de 80°. L'angle équivalent dans le composé ne comportant pas de groupements méthyliques, et par conséquent ne présentant pas un empêchement stérique aussi important, est seulement de 45°.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) Mme B. Rérat, G. Dauphin, H. P. Gervais, A. Kergomard et C. Rérat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4251.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Chimie organique III,*
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le thioborate de potassium* KBS_2 (1). Note (*) de MM. **François Chopin** et **Antoine Hardy**, transmise par M. Paul Pascal.

L'action à 750°C de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de K_2S et de bore ou sur une suspension de bore dans KHS mène à un composé inédit KBS_2, caractérisé par voie chimique, infrarouge et radiocristallographique. Son réseau cristallin est une maille rhomboédrique ($a = 9{,}39$ Å, $\alpha = 111°20'$) à six groupements KBS_2; les règles d'extinction montrent que KBS_2 est isotype de KBO_2.

Nous avons signalé, dans une Note précédente, qu'au-delà de 600°C par action sur le bore de l'hydrogène sulfuré dilué dans l'hydrogène nous obtenions un composé d'addition du sulfure de bore B_2S_3, de formule HBS_2 (2).

Une phase nouvelle s'obtient à 750°C par action d'un courant H_2S-H_2 sur un mélange de bore soit avec le sulfure acide KHS soit avec le sulfure neutre K_2S, le mélange correspondant à un atome de potassium pour un atome de bore; effectuée avec K_2S la réaction exige un pastillage préalable.

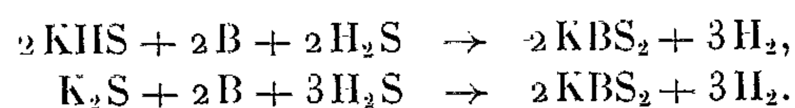
Le bore utilisé correspond à la variété rhomboédrique de haute température préparée au laboratoire (3). KHS, qui est particulièrement réactif à la température considérée parce que liquide, est obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur la potasse entre 500 et 700°C. K_2S est préparé par synthèse directe au sein de l'ammoniac liquide.

La nacelle utilisée est en graphite; en raison des inconvénients qu'entraîne la porosité de ce matériau, nous avons contrôlé les résultats obtenus par analyse chimique.

Le potassium est dosé par spectrophotométrie de flammes, le bore potentiométriquement sous forme d'acide borique après addition de mannitol, le soufre après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale en sulfate de baryum. Les données analytiques, théoriques et expérimentales, permettent d'attribuer au composé obtenu la formule :

	% K.	% B.	% S.
Théor....................	34,29	9,48	56,23
Exp......................	34,5	9,4	55,9

Les réactions de préparation sont les suivantes :



$$2\,KHS + 2\,B + 2\,H_2S \rightarrow 2\,KBS_2 + 3\,H_2,$$
$$K_2S + 2\,B + 3\,H_2S \rightarrow 2\,KBS_2 + 3\,H_2.$$

Dans une prochaine Note nous montrerons que KBS_2 est également le terme final de la dégradation thermique du thioperborate KBS_3.

KBS_2 est une poudre blanche instantanément hydrolysée à l'air, dont la manipulation exige une atmosphère ultra-sèche. Il fond à 550°C, température dès laquelle il se volatilise sous vide.

Le spectre infrarouge, établi à partir d'une suspension dans le nujol, révèle une double bande d'absorption entre 770 et 790 cm^{-1} identique à celle précédemment identifiée pour B_2S_5, B_2S_3, et les thioborates de sodium ([4]).

Des monocristaux de forme rhomboédrique ont été préparés par sublimation sous vide de KBS_2 au voisinage immédiat de sa température de fusion.

L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide d'une anticathode de cuivre. L'examen des diagrammes de Laue indique que le cristal possède un axe ternaire perpendiculaire à trois axes binaires formant entre eux des angles de 120°. La symétrie est donc rhomboédrique.

Les rétigrammes effectués dans les trois directions de l'espace $(00.l)$, $(h0.0)$, $(hk.0)$ montrent que les taches $hk.l$ n'existent que si $-h+k+l=3n$ et les taches $h\bar{h}.l$ que si $l = 2n$.

Ces règles sont compatibles avec les groupes d'espace C_{3v}^6 et D_{3d}^6.

Les données cristallographiques de KBS_2 sont rassemblées dans le tableau suivant :

Paramètres cristallins (à 4 ‰ près)...	maille rh. :	$a = 9{,}39$ Å, $\alpha = 111°20'$
	» hex. :	$a = 15{,}51$ Å, $c = 8{,}43$ Å
Groupe d'espace...		C_{3v}^6, $R3c$ ou D_{3d}^6, $R\bar{3}c$
Densité...	obs. :	$1{,}92 \pm 0{,}04$
	calc. :	1,94
Nombre de groupes KBS_2 par maille...	maille rh. :	6
	» hex. :	18

Ces données montrent que KBS_2 est isotype de KBO_2 dont la structure a été déterminée par W. H. Zachariasen qui lui attribue le groupe d'espace D_{3d}^6 ([5]). Elle est caractérisée par l'existence de trois triangles plans BO_3 formant un cycle hexagonal. Ces motifs, disposés en feuillets perpendiculairement à l'axe ternaire, sont liés entre eux par un atome de potassium; celui-ci a sept voisins oxygènes.

KBS_2

h k.l.	*d* (Å).	I.	*h k.l.*	*d* (Å).	I.
1 0.2	4,00	TF	4 1.3	2,024	fm
2 0.2	3,56	mF	6 1.1	1,990	tf
3 1.1	3,40	m	4 3.2	1,954	tf
2 1.2	3,23	fm	4 4.0	1,938	tf
3 2.1	2,89	F	5 3.1	1,871	f
3 1.2	2,78	f	6 2.1	1,820	tf
1 1.3	2,630	m	7 1.0	1,780	tf
3 3.0	2,580	m	6 0.3	1,750	tf
3 2.2	2,482	f	5 4.2	1,5960	tf
4 2.1	2,425	fm	8 0.2	1,5635	tf
5 1.1	2,318	f	4 3.4	1,5325	tf
5 0.2	2,262	tf	7 1.3	1,4980	f
4 3.1	2,136	fm	6 1.4	1,4763	tf
5 1.2	2,092	tf			

L'existence de ce groupement anionique justifie le terme de thioborate utilisé pour caractériser KBS_2. Les propriétés de ce composé en laissaient d'ailleurs prévoir le caractère salin.

(*) Séance du 24 mai 1965.
(1) M. PAUL HAGENMULLER, a efficacement conseillé les auteurs.
(2) P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2259.
(3) P. HAGENMULLER et R. NASLAIN, *Revue des hautes températures* (sous presse).
(4) P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5578.
(5) W. H. ZACHARIASEN, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 919.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, avenue de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction par l'hydrogène de quelques mixtes des anhydrides vanadique et molybdique.* Note (*) de M. **André Morette** et M[lle] **Nicole Strupler**, présentée par M. Georges Chaudron.

La différence de réactivité entre l'anhydride vanadique ou l'anhydride molybdique, seuls, et leur mélange ou combinaison est mise en évidence.
La réduction par l'hydrogène jusqu'à 1000°, de l'oxyde V_2MoO_8 laisse apparaître les seules phases en équilibre : V_2O_3, MoO_2, et Mo.

Cherchant à comparer la réductibilité par l'hydrogène du système vanadium-oxygène à celle de ce même système associé à différents oxydes, nous avons entrepris sur quelques mixtes V_2O_5-MoO_3 un travail analogue à celui réalisé sur les vanadates de cuivre ([1]). Au début de notre expérimentation, il n'existait, sur ce sujet, aucune référence; ultérieurement a paru une étude cinétique de Matsuura ([2]), relative à la réduction de mixtes V_2O_5-MoO_3, et, tout récemment, divers résultats ont été publiés dans le même domaine ([3]).

1. Compte tenu des données de l'analyse thermique du système anhydride vanadique-anhydride molybdique ([4]), notre étude a porté sur la réduction par l'hydrogène soit d'une solution solide (*s*) riche en anhydride vanadique dans les proportions : $V_2O_5 = 0{,}95 + MoO_3 = 0{,}05$, soit du mélange des deux oxydes (*m*) riche en anhydride molybdique : $MoO_3 = 0{,}95 + V_2O_5 = 0{,}05$, soit, enfin, du composé défini V_2MoO_8. Ces trois produits ont été préparés par chauffage à 600°C, pendant 72 h, de mélanges en proportions correspondantes des anhydrides vanadique et molybdique.

Nos expériences ont été faites en circuit fermé à l'aide de volumes mesurés d'hydrogène sec et pur à 99,99 %, soit à température croissante avec montée linéaire de la température à raison de 100°/h, soit à température constante. La pression, maintenue constante, était voisine de 700 mm.

2. Les faits essentiels observés sont les suivants :

1° Les expériences réalisées à température linéairement croissante (*fig.* 1) permettent de comparer la réduction par l'hydrogène du composé V_2MoO_8 et des deux produits (*m*) et (*s*) avec celle des anhydrides molybdique et vanadique considérés séparément. La température initiale de réduction de l'oxyde double V_2MoO_8 est voisine de 250° : après une période d'accélération progressive jusqu'à 475°, la réaction s'établit à une vitesse constante entre 475 et 525°, suivie d'un ralentissement marqué jusqu'à 600°, qui détermine un palier correspondant à une composition tendant vers celle de la formule brute V_2MoO_5; après une reprise, la réduction s'arrête à 700°. Ce même comportement se retrouve dans le cas du mélange (*m*).

Par ailleurs, la réduction des trois mixtes vanado-molybdiques est très semblable à celle de l'anhydride vanadique dans la période initiale entre 250 et 400°, avec cependant une consommation d'hydrogène très légèrement supérieure.

2° Les expériences réalisées à température constante, soit à 450°C, soit à 650°C (*fig.* 2) confirment les données obtenues précédemment.

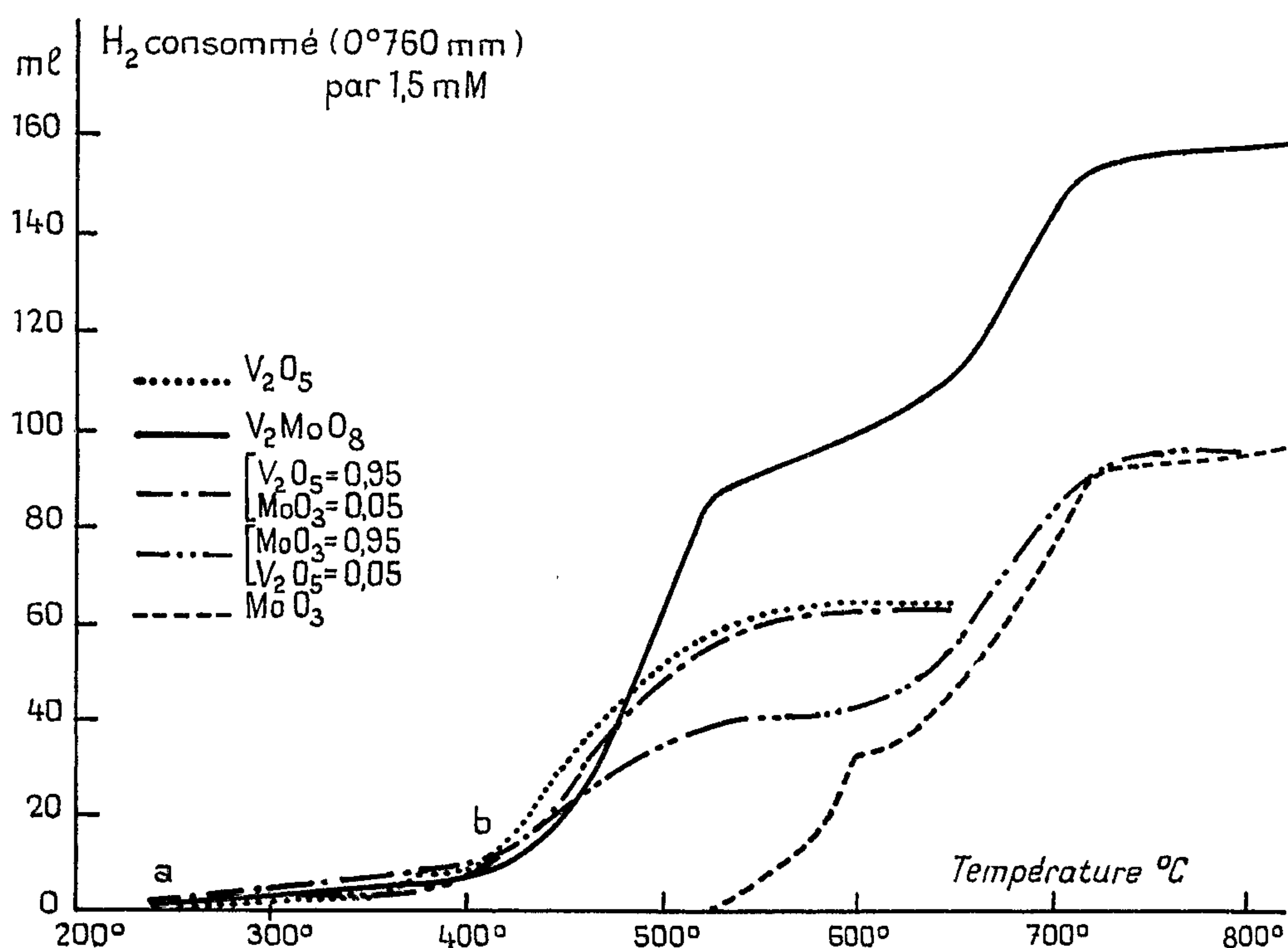


Fig. 1.

A 650°C, la réaction est d'emblée très rapide; on obtient également, dans le cas du composé V_2MoO_8, un palier intermédiaire apparaissant pour un taux de réduction légèrement inférieur à celui observé à température croissante, puis la réduction reprend pour atteindre un taux limite final.

Le début de la réaction est facilité par rapport à la fois à l'anhydride vanadique et à l'anhydride molybdique.

A 450°, le degré de réduction atteint à partir de l'oxyde V_2MoO_8 ne dépasse pas, quelle que soit la durée, celui correspondant au même palier précédent et l'anhydride molybdique n'est pas réduit.

3° Les mesures de volume gazeux, ainsi que les mesures pondérales conduisent à assigner dans les trois cas au produit intermédiaire une formule brute comprise entre $V_2MoO_{5,1}$ et $V_2MoO_{5,48}$; les spectres X

correspondants sont constitués uniquement par les raies du sesquioxyde de vanadium et du dioxyde de molybdène.

En montée linéaire de température jusqu'à 900° d'une part, à température constante de 650° pendant 5 h, d'autre part, la composition finale obtenue est $V_2MoO_{3,29}$ et $V_2MoO_{3,42}$. D'après les données des spectres X,

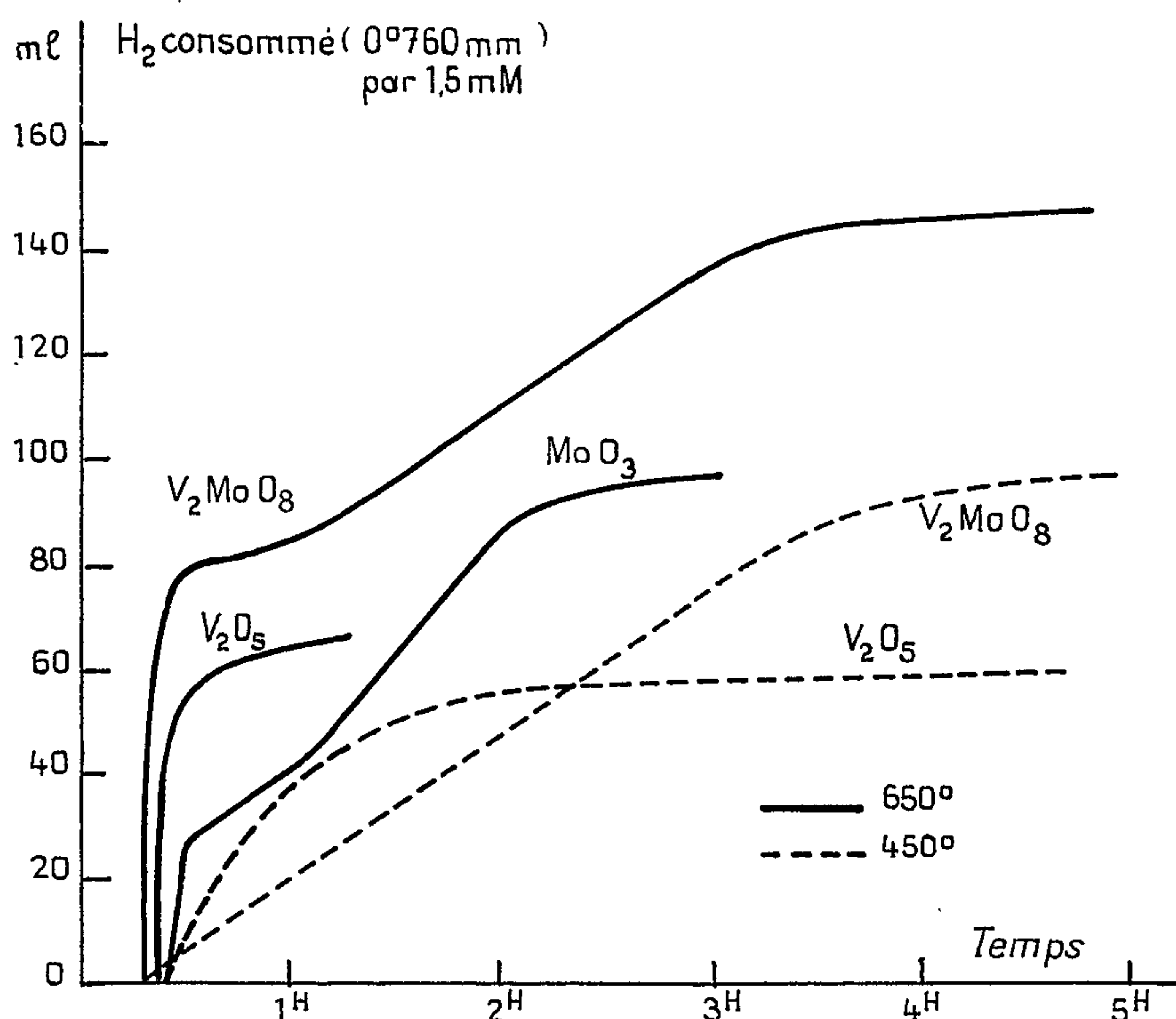


Fig. 2.

le terme ultime de la réduction correspond alors à un mélange de sesquioxyde de vanadium et de molybdène métal.

3. Ainsi sont mis en évidence, au cours de la réduction de l'oxyde double un stade intermédiaire et un stade final caractéristiques des deux mélanges $V_2O_3 + MoO_2$ et $V_2O_3 + Mo$, comportant chaque fois la subsistance d'un léger excès d'oxygène, phénomène ne se manifestant pas dans le cas des oxydes simples. Cette réduction suit de très près celle des anhydrides traités séparément quant aux phases obtenues et celles-ci sont très peu nombreuses, en accord avec les constatations de Tridot et coll. Cependant nous avons trouvé un seuil de réduction sensiblement plus bas; ce seuil se place d'ailleurs à une température de plus de 250° inférieure à celle de l'anhydride MoO_3 seul.

Le mélange (*m*), riche en anhydride molybdique se comporte de même façon que l'oxyde double, malgré sa faible teneur en anhydride V_2O_5, dans la période initiale de la réduction.

Comme dans le cas des vanadates de cuivre [1], l'oxyde le moins stable entraîne la réduction de l'oxyde le plus stable.

Mais parallèlement aussi, une quantité plus ou moins grande d'anhydride molybdique associé à l'anhydride vanadique [solution solide (*s*), ou composé V_2MoO_8] provoque une augmentation de la réductibilité de celui-ci également dans la période initiale de la réduction (*a*, *b*).

En résumé, si dans le système ternaire V-Mo-O, le terme final de la réduction, quant au vanadium ne dépasse pas le stade sesquioxyde, par contre les vitesses de réaction se trouvent largement augmentées par rapport à celles observées dans le cas des deux oxydes séparés. Plusieurs mécanismes peuvent être évoqués (chaleurs de formation des oxydes, chimisorption, défauts de réseau, aires spécifiques) [5].

(*) Séance du 24 mai 1965.

[1] A. MORETTE et Mlle N. STRUPLER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 703.

[2] R. MATSUURA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1961, p. 417.

[3] G. TRIDOT, J. TUDO, Mme LEMAN-DELCOUR et M. NOLF, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3410.

[4] Mlle N. STRUPLER et A. MORETTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1977.

[5] Mlle N. STRUPLER, *Thèse de Doctorat ès sciences* (sous presse).

(*Laboratoire d'Hydrologie. Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des transformations allotropiques du sesquioxyde de gadolinium.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Jean-Pierre Traverse**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du sesquioxyde de gadolinium par analyse thermique et par diffraction de rayons X à haute température, fait apparaître un changement de forme cristalline vers 2 200°C; cet oxyde monoclinique en dessous de cette température devenant alors hexagonale. En outre, on a décelé par ces méthodes une autre transformation à une température (2 360°C) très voisine du point de fusion.

Le sesquioxyde de gadolinium préalablement porté à haute température, cristallise généralement sous la forme monoclinique [(1), (2)], bien qu'il soit possible d'obtenir la forme cubique C par recuit prolongé vers 900°C [(3), (4)].

L'analyse thermique de cet oxyde, réalisé par une méthode déjà décrite (5), au cours du refroidissement suivant sa fusion, fait apparaître, en dehors de la solidification, différentes anomalies susceptibles d'être attribuées à des changements de forme cristalline. C'est ainsi que la courbe température-temps obtenue (*fig.*) présente un rebroussement très net à une température (2 360°C) très peu inférieure à celle du palier correspondant à la solidification (2 400°C environ); on note ensuite plus bas, une inflexion de la courbe vers 2 170°C. La température à laquelle a lieu le premier phénomène est peu affectée par la vitesse de refroidissement très rapide utilisée (20°C/s en moyenne). Des essais effectués avec des vitesses différentes ont montré en effet que ce facteur avait peu d'influence dans ce cas. Par contre, la température du deuxième phénomène, plus éloigné de la fusion, est abaissée de 30 à 40°C lorsqu'on double la vitesse de refroidissement.

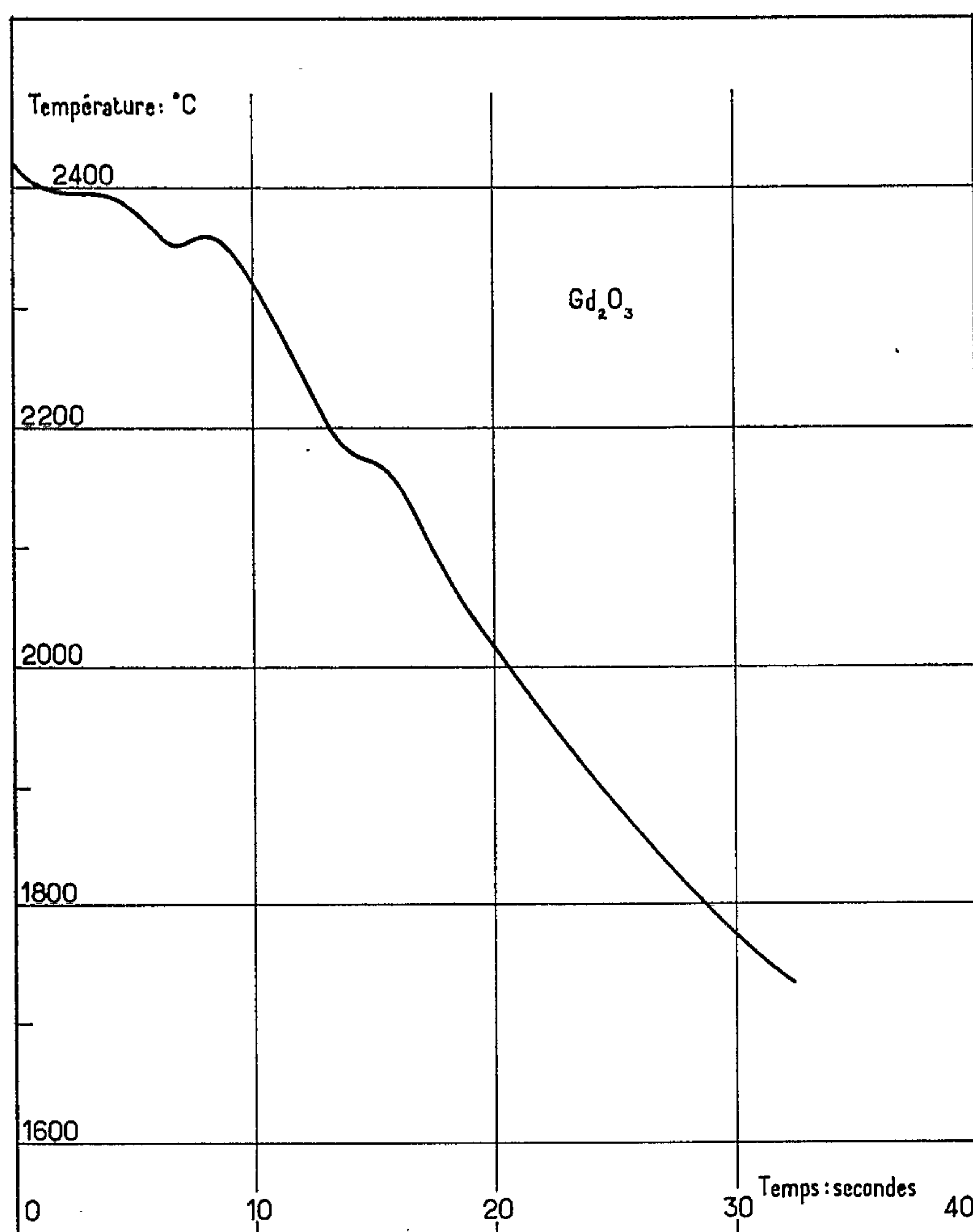
Tableau I.

Diagramme de Debye-Scherrer de Gd_2O_3 *à* 2 300°C *environ* (FeK_α) *obtenu avec un produit chauffé sur un ruban de tungstène.*

h, k, l.	*d*(Å)	Intensité.
1 0 0	3,34	40
0 0 2	3,08	20
1 0 1	2,936	100
1 0 2	2,261	25
1 1 0	1,926	15
1 0 3	1,749	10
1 1 2	1,634	15
2 0 1	1,615	10

Afin d'essayer de déterminer la nature des transformations cristallines correspondant aux phénomènes décelés par analyse thermique, on a procédé à l'examen aux rayons X de cet oxyde au moyen d'une chambre à haute température. L'appareil utilisé est le même que celui qui a été

employé précédemment pour l'étude des sesquioxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium ([6]). Cet appareil comporte, en particulier, l'emploi de rubans métalliques, chauffants, supportant le produit examiné; on a utilisé comparativement des rubans de tungstène et des rubans de rhénium.



Courbe température-temps observée lors du refroidissement du sesquioxyde de gadolinium fondu au four solaire.

L'examen aux rayons X fait apparaître très nettement une modification de la forme cristalline du produit pour une température voisine de 2 200°C ([7]). Cette valeur est sensiblement la même au chauffage et au refroidissement, quel que soit la nature du ruban support utilisé.

La description du spectre obtenu est indiquée dans le tableau I.

Ce spectre correspond sensiblement à ceux réalisés à haute température, au-dessus de 2 200°C, dans le cas de Tb_2O_3, Dy_2O_3 et Ho_2O_3 ([6]). Les raies obtenues semblent indiquer une forme hexagonale, apparentée à la forme A bien connue pour les premiers oxydes de la série. Nous n'avons pu mettre

en évidence la raie 200 de faible intensité, située entre les raies 103 et 112. Les intensités relatives trouvées, diffèrent notablement d'un spectre à l'autre par suite, dans certains cas, de l'orientation du produit sur le ruban chauffant qui lui sert de support. La nature de ce ruban (tungstène ou rhénium) n'a pas d'influence sur les résultats obtenus. Il en est à peu près de même de la nature de l'atmosphère de la chambre, ainsi que nous l'ont montré des essais comparatifs effectués dans l'hydrogène d'une part, et dans l'hélium d'autre part; toutefois la température de transformation serait un peu moins élevée en milieu réducteur. Lors du retour à la température ambiante on retrouve la forme B de départ.

D'après les résultats obtenus on aurait à 2 300°C les paramètres suivants :

$$a = 3{,}85_5\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}16\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}59_8.$$

La précision des mesures effectuées dans des conditions difficiles est relativement faible, des essais comparatifs avec des produits dont le comportement à haute température est connu, nous ont en effet, montré que les erreurs peuvent atteindre 1 ou 2/1000.

L'anomalie présentée par la courbe d'analyse thermique vers 2 360°C a pu être étudiée partiellement aux rayons X. Il a été possible, en opérant sur ruban de rhénium juste en dessous du point de fusion de l'oxyde, de faire disparaître presque totalement le spectre de la forme hexagonale, cependant qu'une raie nouvelle de forte intensité apparaît à $3{,}04_6$ Å. La même raie a été obtenue en utilisant un ruban de tungstène en atmosphère d'hydrogène. De plus, nous avons obtenu aussi, sur ruban de rhénium seulement, une raie d'intensité moyenne vers 1,76 Å, et une autre raie plus douteuse vers 2,15 Å. Enfin, lors du refroidissement, ces raies nouvelles disparaissent et l'on obtient finalement à la température ambiante, la forme monoclinique B classique. Il ne semble donc pas qu'il s'agisse de produits de réaction entre le sesquioxyde de gadolinium et le métal support.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence par analyse aux rayons X, d'autres raies, susceptibles de correspondre à la forme cristalline stable juste en dessous du point de fusion de Gd_2O_3. Le temps utilisable pour les mesures ne dépasse pas, dans ces conditions, quelques minutes, le produit se localisant très vite en des points déterminés du ruban chauffant.

A titre comparatif, l'oxyde de samarium présente vers 1900°C, une transformation réversible monoclinique $\rightleftharpoons$ hexagonale, cette dernière forme cristalline ayant vers 1950°C, pour paramètres :

$$a = 3{,}86_4\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}17_3\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}59_7.$$

Cette transformation est décelable par analyse thermique (1840°C). De son côté, le sesquioxyde d'europium, stable en milieu oxydant, donne lieu à un phénomène thermique semblable vers 2 040°C, mais il n'a pas

été possible de procéder à son étude cristallographique à haute température, car il réagit avec les supports métalliques chauffants de tungstène ou de rhénium pour donner des produits de réduction, souvent fortement volatils.

Comme dans le cas des oxydes Tb_2O_3, Dy_2O_3 et Ho_2O_3 précédemment étudiés, les formes cristallines de haute température ne peuvent le plus souvent être obtenues par trempe à la température ambiante. La rapidité des transformations observées est en effet très grande, et cela d'autant plus que ces dernières sont plus proches du point de fusion de l'oxyde considéré.

Tous les sesquioxydes des terres yttriques à l'exception peut-être du dernier terme de la série Lu_2O_3, présentent, lors de l'analyse thermique, des phénomènes qui semblent devoir être attribués à la formation d'une variété hexagonale. Il est toutefois difficile, étant donné les conditions de l'expérimentation X à haute température, d'affirmer qu'il s'agit bien de la même forme cristalline que celle, A, présentée par les premiers oxydes des terres cériques. En effet, ainsi que nous l'avons vu, la précision des mesures n'est pas aussi bonne qu'à plus basse température, de plus des raies de faible intensité peuvent ne pas être décelées dans ces conditions.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. E. Curtis et J. R. Johnson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 40, 1957, p. 15.

(2) O. J. Guentert et R. L. Mozzi, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 746.

(3) M. Perez y Jorba, F. Qeyroux et R. Collongues, *Bull. Soc. franç. Minér. et Crist.*, 84, 1961, p. 401.

(4) I. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.

(5) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 137.

(6) M. Foëx, J.-P. Traverse et J.-P. Coutures, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

(7) On a adopté 0,5 comme valeur moyenne du facteur d'émission pour la longueur d'onde (0,65 μ) utilisée par le pyromètre (6).

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique, Montlouis, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système molybdène-vanadium-oxygène dans le domaine de composition* MoV_2O_{8-x} $(0 \leqq x \leqq 2)$. Note (*) de

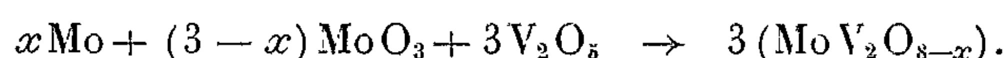
M. **William Freundlich** et Mlle **Paulette Pailleret**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie la dégradation de la phase MoV_2O_{8-x} $(0 \leqq x \leqq 2)$ en réduisant progressivement par le molybdène, un mélange équimoléculaire des deux oxydes MoO_3 et V_2O_5. On distingue trois stades, en relation avec l'évolution des degrés d'oxydation du molybdène et du vanadium : 1° Évolution stœchiométrique de la phase (I) MoV_2O_8, puis apparition de la phase (II) $MoV_2O_{7,5}$ (Mo^{+6}, V^{+5}, V^{+4}, avec $V^{+5}/V^{+4} \geqq 1$); 2° Destruction de la phase (II) au profit de la (III) $MoVO_5$ et de VO_2 (Mo^{+6}, V^{+5}, V^{+4}, avec $1 > V^{+5}/V^{+4} \geqq 0$; 3° Destruction de (III) au profit d'une solution solide MoO_2, $2VO_2$ (Mo^{+6}, Mo^{+4}, V^{+4}, avec $Mo^{+6}/Mo^{+4} \geqq 0$).

Dans une étude du système W-V-O, où un mélange équimoléculaire des deux oxydes WO_3 et V_2O_5 était progressivement réduit par le tungstène, l'un de nous [1] a montré l'existence de deux phases ternaires de composition WV_2O_{8-x} : l'une quadratique $(x \simeq 0,5)$, l'autre monoclinique $(0,9 < x \leqq 1,1)$.

Le présent travail concerne l'étude du système Mo-V-O dans le domaine de composition MoV_2O_{8-x} $(0 \leqq x \leqq 2)$. Rappelons que l'existence de la phase MoV_2O_8 a été signalée par Magneli et Blomberg [2], puis confirmée par Strupler et Morette [3].

Nous opérons en tubes de silice, scellés sous vide élevé, entre 400 et 1000°. La réduction s'effectue suivant le schéma :

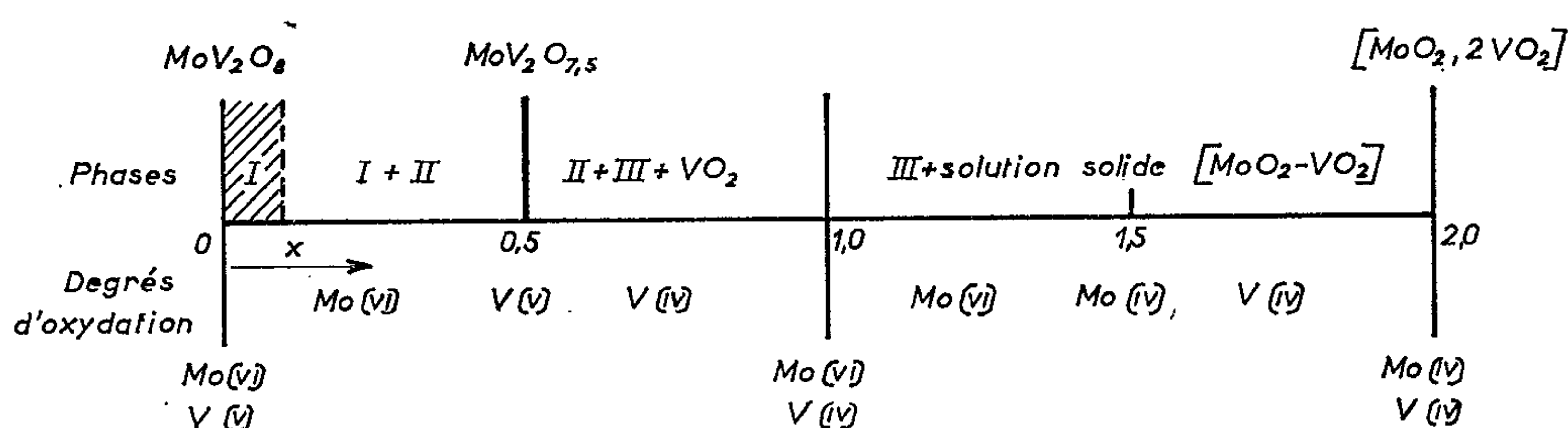


$$x\,Mo + (3 - x)\,MoO_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 3\,(MoV_2O_{8-x}).$$

Après traitement à 500°, l'analyse radiocristallographique identifie en fonction de x les domaines suivants (schéma) :

$0 \leqq x < 0,1$: une phase homogène monoclinique (I);

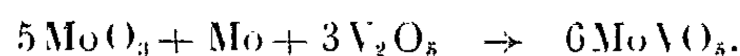
$0,1 < x \leqq 0,5$: domaine biphasé; la phase (I) coexiste avec une nouvelle phase (II). Cette dernière est homogène pour $x \simeq 0,5$. Elle n'est stable qu'au-dessous de 500°.



Pour les valeurs supérieures de x, on distingue deux domaines plus complexes dus à des réactions secondaires : pour $0,5 < x < 1,0$, à côté de la phase (II), apparaît une phase (III) et l'oxyde VO_2, et pour $1,0 < x < 2$, le domaine est composé de la phase (III) et d'une phase de structure rutile.

La phase du type rutile est une solution solide (MoO_2, VO_2).

La phase (III) est identifiée comme étant le composé $MoVO_5$, obtenu récemment par Tridot et coll. ([1]), par réaction à l'état solide entre les oxydes MoO_3 et VO_2. Nous l'avons obtenue pure par la réaction suivante, effectuée à 700° pendant 15 h :



$$5\,MoO_3 + Mo + 3\,V_2O_5 \rightarrow 6\,MoVO_5.$$

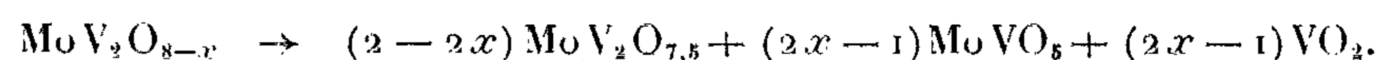
D'après l'ensemble de ces résultats, la dégradation de MoV_2O_{8-x} porte d'abord sur le vanadium + 5. Pour $x = 0{,}5$ dans la phase (II) $MoV_2O_{7,5}$, la moitié du vanadium se trouve au degré + 4.

TABLEAU I.

Phase (I) MoV_2O_8.

d_{hkl} (Å) obs.	calc.	I.	h, k, l.
9,71	9,70	tf	2 0 0
4,85	4,85	f	4 0 0
4,12	4,130	F	0 0 1
3,56	3,559	F	1 1 0
3,23	3,230	m	6 0 0
3,16	3,159	f	3 1 0
3,13	3,143	f	4 0 1
2,70	2,696	m	1 1 1
2,64	2,646	m	5 1 0
2,55	2,546	tf	6 0 1
2,07	2,065	f	0 0 2
1,940	1,94	f	10 0 0-7 1 1
1,850	1,852	tf	9 1 0
1,805	1,810	F	0 2 0
1,780	1,786	tf	1 1 2
1,776	1,779	f	2 2 0
1,741	1,740	tf	6 0 2
1,696	1,696	tf	4 2 0
1,654	1,658	m	0 2 1
1,634	1,634	tf	2 2 1
1,614	1,616	tf	12 0 0
1,585	1,585	tf	11 0 0
1,574	1,572	m	8 0 2-8 2 0
1,568	1,568	tf	4 2 1
1,474	1,475	tf	6 2 1
1,351	1,348	tf	2 2 2
1,318	1,310	tf	4 2 2

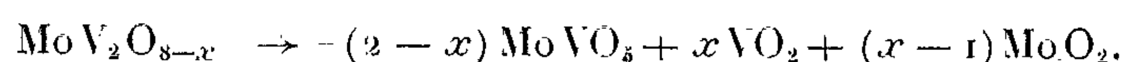
L'accroissement de la quantité de vanadium + 4 implique la destruction de la phase (II) au profit de la phase (III) $MoVO_5$ et de VO_2. Pour $x = 1$, tout le vanadium est au degré + 4. Le domaine $0{,}5 < x < 1$ peut être schématisé par la réaction suivante :



$$MoV_2O_{8-x} \rightarrow (2 - 2x)\,MoV_2O_{7,5} + (2x - 1)\,MoVO_5 + (2x - 1)\,VO_2.$$

En effet, les deux limites correspondent bien à $MoV_2O_{7,5}$ ($x = 0,5$) et à $MoVO_5 + VO_2$ ($x = 1$).

Pour $x > 1$, le molybdène $+6$ est amené à son tour au degré $+4$ avec destruction de la phase (III) au profit d'une solution solide entre les oxydes MoO_2 et VO_2. La réaction est ici la suivante :



$$MoV_2O_{8-x} \rightarrow (2-x)\,MoVO_5 + x\,VO_2 + (x-1)\,MoO_2.$$

Les deux limites correspondent ici à : $MoVO_5 + VO_2$ ($x = 1$) et à (MoO_2, $2\,VO_2$) ($x = 2$).

Il est remarquable de noter la différenciation dans la dégradation de la phase AV_2O_{8-x} pour le molybdène et le tungstène. Elle est due à la formation des composés MoV_2O_8 et $MoVO_5$, phases non obtenues pour le tungstène.

TABLEAU II.

Phase (II) $MoV_2O_{7,5}$.

d_{hkl} (Å).	I.	d_{hkl} (Å).	I
5,90	m	1,822	m
4,148	m	1,805	tf
3,504	F	1,782	f
3,398	f	1,773	tf
2,957	m	1,671	m
2,672	F	1,609	f
2,078	f	1,552	f
1,971	f	1,536	f
1,951	tf		

Des monocristaux de la phase (I) ont pu être préparés et étudiés, à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger. Elle cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace $C2/m - C_{2h}^3$. Les paramètres pour la composition stœchiométrique (MoV_2O_8) sont

$$a = 19,40 \text{ Å}, \quad b = 3,62 \text{ Å}, \quad c = 4,13 \text{ Å}, \quad \beta \simeq 90°.$$

Les spectres Debye-Scherrer des phases (I) et (II) sont donnés dans les tableaux I et II.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3077.
(2) MAGNELI et BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 585.
(3) N. STRUPLER et MORETTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1971.
(4) G. TRIDOT, J. TUDO, G. LEMAN-DELCOUR et M. NOLF, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3410.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

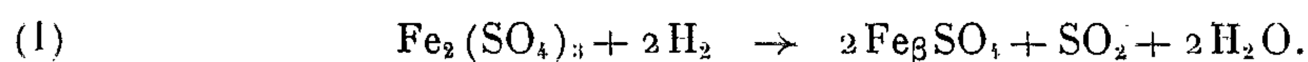
CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction par l'hydrogène du sulfate ferreux anhydre et réactions entre phases solides en résultant.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Guy Bugli**, présentée par M. Georges Champetier.

Peu de travaux ont été consacrés à la réduction par l'hydrogène du sulfate ferreux anhydre [(1) à (4)]. Certains des résultats obtenus sont contradictoires. C'est dans le but de lever cette incertitude que nous avons repris cette étude.

Préparation du sulfate ferreux anhydre. — On sait depuis 1961 qu'il existe deux variétés allotropiques de sulfate de fer anhydre : la variété α appartenant au groupe d'espace D_{2h}^{17} [(5), (6)] et la variété β de groupe d'espace D_{16}^{2h} (7).

— $Fe_{\alpha}SO_4$ a été préparé par déshydratation sous courant d'hydrogène de l'heptahydrate à une température de 270°C (8).

— $Fe_{\beta}SO_4$ a été obtenu par une méthode inédite qui consiste à réduire sous courant d'hydrogène le sulfate ferrique anhydre. Cette réduction débute dès 285°C et peut être représentée de la façon suivante :



(1) $$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2 \rightarrow 2Fe_{\beta}SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Comme les résultats expérimentaux montrent que la réduction des sulfates de fer α et β conduit aux mêmes produits finals, aucune distinction ne sera faite par la suite, entre ces deux variétés.

Réduction du sulfate ferreux. — La réduction du sulfate ferreux a été suivie par thermogravimétrie en montée linéaire de température ou en isotherme, sur des quantités de produit n'excédant pas 30 mg. Nous avons également eu recours à l'analyse thermique différentielle. Afin d'opérer dans des conditions de déséquilibre thermodynamique aussi satisfaisantes que possible, les produits gazeux apparaissant au cours des réactions ont été éliminés au fur et à mesure de leur production, par un balayage gazeux de l'ordre de 30 l/h.

a. Analyse thermogravimétrique en montée linéaire de température. — La courbe de perte de masse en fonction du temps et de la température (*fig.* 1) peut se diviser en trois parties : une première fraction (*a*, *b*) comprise entre 20 et 380°C pendant laquelle aucune variation de masse n'est observée. Une seconde fraction (*b*, *c*) entre 380 et 470°C au cours de laquelle on constate une perte de masse très rapidement croissante et qui correspond à la réduction proprement dite du sulfate. Une dernière fraction (*c*, *d*) où la perte de masse est beaucoup plus lente et qui correspond à la réduction de l'un des produits formés en *c*. L'analyse des gaz montre que de la vapeur d'eau se forme entre *b* et *c*, de même que de faibles quantités d'hydrogène sulfuré avec apparition en fin de réaction de quantités non négligeables

de gaz sulfureux. L'analyse aux rayons X révèle qu'au point *c* il existe un mélange de fer et de monosulfure de fer stœchiométrique alors qu'au point *d* il ne subsiste plus que du fer.

D'un point de vue purement qualitatif et laissant de côté pour l'instant le fait qu'il y a un dégagement de SO_2 en fin de réduction, on peut proposer pour cette dernière le schéma réactionnel suivant :



(II) $$FeSO_4 + 4H_2 \rightarrow FeS + 4H_2O$$

avec le déplacement concomitant dans le sens (1) de l'équilibre



(III) $$FeS + H_2 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} H_2S + Fe.$$

D'un point de vue quantitatif maintenant, l'ensemble des équations (II) et (III) ne rend pas entièrement compte des faits observés. C'est ainsi qu'au point *c* la quantité de fer libre est de l'ordre de 30 % de la quantité

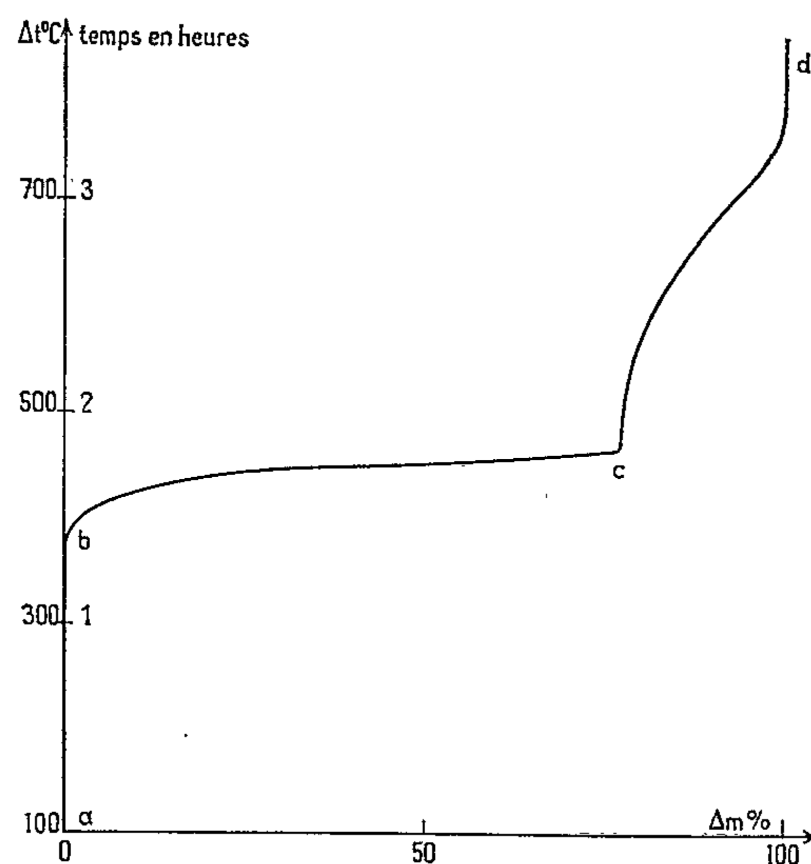


Fig. 1.

du fer total. Or, si l'on tient compte de la vitesse de réduction du sulfure de fer, vitesse qu'on peut évaluer par la pente au point *c* de la courbe *cd*, on s'aperçoit que la réaction (III) ne peut libérer au maximum que 4 à 5 % de fer. Cette première difficulté laisse donc prévoir l'intervention d'autres réactions au cours de la réduction.

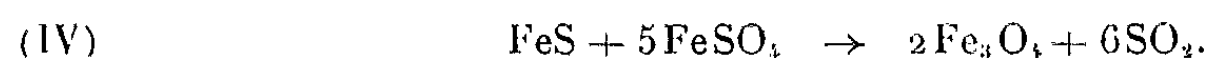
b. Analyse thermogravimétrique en isotherme. — Elle montre qu'on peut obtenir une réduction du sulfate ferreux dès 340°C dont l'analyse cinétique fera l'objet d'une Communication ultérieure.

c. Analyse thermique différentielle. — Les courbes d'analyse thermique différentielle ont l'allure représentée par la figure 2. Vers 420°C s'amorce un pic exothermique correspondant à la réduction du sulfate ferreux suivant la réaction (II). Puis, très brutalement, alors que la réduction du

sulfate n'est pas encore terminée vient se superposer un pic endothermique. Cette anomalie thermique au cours de l'avancement de la réaction de réduction montre plus directement que les courbes d'analyse thermogravimétrique, l'existence de réactions secondaires entre les produits de la réduction du sulfate et le sulfate lui-même.

ÉTUDE DES RÉACTIONS SECONDAIRES ENTRE LES PHASES SOLIDES $FeSO_4$, FeS ET Fe. — Afin de mettre en évidence la formation de produits éventuellement réductibles, ces réactions ont été étudiées sous courant d'azote.

a. Action de FeS *sur le sulfate.* — L'analyse thermogravimétrique, l'analyse des gaz issus de la réaction et l'analyse aux rayons X montrent qu'on peut représenter l'action du sulfure sur le sulfate de la façon suivante :



(IV) $$FeS + 5FeSO_4 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6SO_2.$$

Cette réaction avait déjà été signalée [10] mais pour des températures supérieures à la température de décomposition du sulfate. En fait, nous

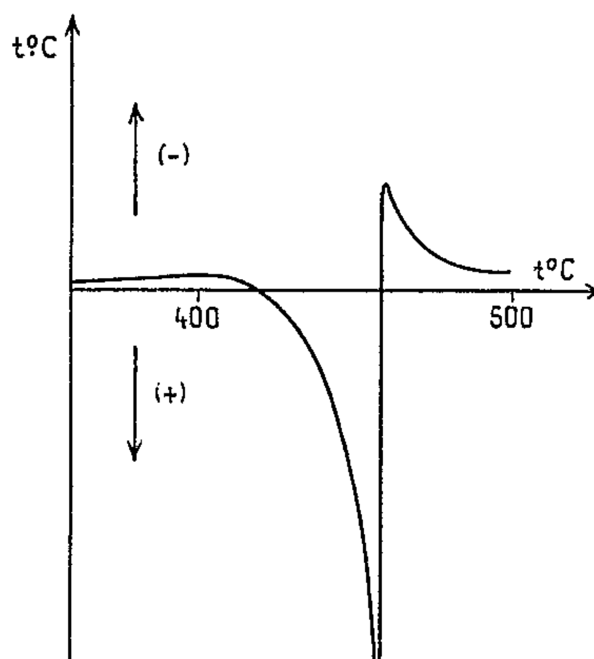
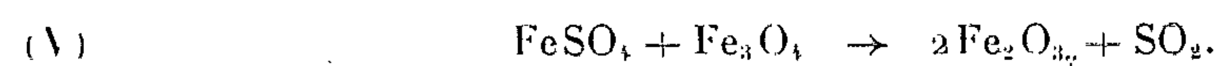


Fig. 2.

avons trouvé que cette réaction endothermique débute dès 370°C et qu'elle doit donc être prise en considération au cours de la réduction de $FeSO_4$. La vérification pondérale du schéma précédent présente cependant quelques difficultés car la réaction du sulfure sur le sulfate n'est pas quantitative.

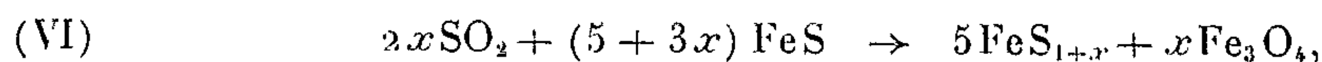
Pour les mélanges pauvres en sulfure (< à 10 %) on obtient des pertes de masse supérieures à celles que laisserait prévoir la transformation complète du sulfure. En effet, dans ce cas, la vitesse de transformation est faible et nous avons pu mettre en évidence l'intervention d'une autre réaction : celle de Fe_3O_4 sur $FeSO_4$ qu'on peut schématiser suivant :



(V) $$FeSO_4 + Fe_3O_4 \rightarrow 2Fe_2O_{3\gamma} + SO_2.$$

Pour les mélanges riches en sulfure (> à 10 %) on observe au contraire des pertes de masse inférieures à celles qui résulteraient de la transformation complète du sulfate. L'analyse aux rayons X des produits résul-

tants montre que dans ce cas l'oxyde formé est toujours Fe_3O_4 mais que le sulfure restant n'est plus stœchiométrique. L'anhydride sulfureux issu de la réaction (IV) réagit en effet sur le sulfure selon un processus récemment étudié ([9]) et qu'on peut formuler de la façon suivante :



$$\text{(VI)} \qquad 2x\,SO_2 + (5+3x)\,FeS \rightarrow 5\,FeS_{1+x} + x\,Fe_3O_4,$$

x étant une quantité variable avec la température.

b. Action du fer sur le sulfate. — Cette action, mentionnée par Heinrichs ([11]) débute dès 380°C, en libérant une forte quantité de chaleur. L'analyse thermogravimétrique et l'analyse aux rayons X montrent que la réaction peut s'écrire



$$\text{(VII)} \qquad FeSO_4 + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + FeS.$$

Ainsi nous voyons que les réactions secondaires entre les phases solides qui apparaissent au cours de la réduction du sulfate ferreux conduisent à la formation soit d'un mélange de FeS et de Fe_3O_4 soit de Fe_3O_4 seul. Ce dernier produit étant très rapidement réduit en atmosphère d'hydrogène, on s'explique alors aisément pourquoi la réduction de $FeSO_4$ donne uniquement un mélange de FeS et de fer, riche en métal. Le gaz sulfureux dégagé au cours de la réduction peut également être expliqué grâce à l'existence de la réaction (IV).

Conclusion. — Dans un domaine de température compris entre 340 et 370°C la réduction du sulfate ferreux s'effectue selon les réactions (II) et (III). Pour une température de réduction supérieure à 370°C, aux deux réactions précédentes s'ajoutent les réactions (IV) et (VII).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. A. Arfvedson, *Pogg. Ann.*, 1, 1824, p. 70.
(2) H. Rose, *Pogg. Ann.*, 110, 1860, p. 127.
(3) W. Ipatieff et A. Kisselev, *Ber.*, 59 B, 1926, p. 1412.
(4) S. Miyamoto, *J. Chem. Soc. Japan*, 53, 1932, p. 914-924.
(5) C. W. F. T. Pistorius, *Ind. J. Phys.*, 33, 1959, p. 363.
(6) J. Coing-Boyat, *Act. Cryst.* 12, 1959, p. 939.
(7) C. W. F. T. Pistorius, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, p. 129.
(8) J. Kendall et A. W. Davidson, *J. Amer Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 979.
(9) G. Pannetier et L. Davignon, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1963, p. 2817.
(10) N. Sh. Safiullin, *Zhur. Priklad. Khim.*, 32, 1959, p. 2178-2184.
(11) H. Heinrichs, *Glastech. Ber.*, 6, 1928, p. 51-54.

(Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

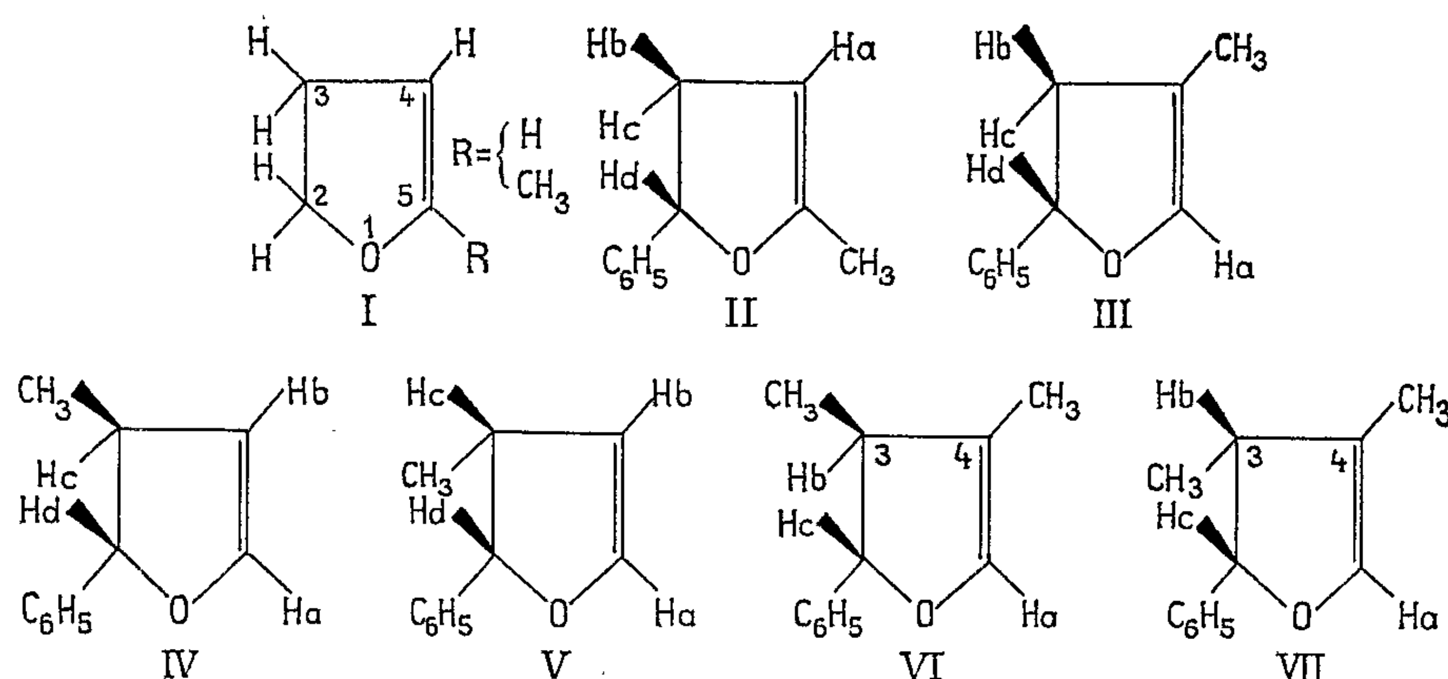
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des dérivés alcoylés du phényl-2 dihydro-2.3 furanne par résonance magnétique nucléaire : identification des diastéréoisomères* cis *et* trans *des dihydro-2.3 furannes, 2.3-substitués.* Note (*) de M. **Pierre Scribe**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'effet d'anisotropie diamagnétique du cycle benzénique des phényl-2 dihydro-2.3 furannes, crée un déplacement chimique important du proton en position *cis*, sur le carbone C_3 et fait apparaître le couplage entre les deux protons géminés ($J_{bc} = 14$ cs).

Les spectre de R. M. N. des alcoyl-3 phényl-2 dihydro-2.3 furannes préparés par déshydratation des alcoyl-3 phényl-2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes indiquent la présence de deux diastéréoisomères, *cis* et *trans*.

Les couplages des protons des éthers vinyliques hétérocycliques ont été étudiés par plusieurs auteurs [(1), (2), (3)].

Dans le spectre du dihydro-2.3 furanne (I), on peut observer un couplage vinylique (J_{5-4}), un couplage allylique (J_{5-3}) et un couplage viscinal (J_{4-3}). Le méthyle vinylique du méthyl-5 dihydro-2.3 furanne (I) donne lieu



à un couplage ^5J, dit homoallylique (J_{CH_3-3}). Dans ces deux exemples, les protons 3 et 2 forment un système A_2B_2 (3).

Nous avons étudié :

le méthyl-5 phényl-2 dihydro-2.3 furanne (II);

le méthyl-4 phényl-2 dihydro-2.3 furanne (III);

le mélange du *trans* (IV) et du *cis* (V) méthyl-3 phényl-2 dihydro-2.3 furanne;

le mélange du *trans* (VI) et du *cis* (VII) diméthyl-3.4 phényl-2 dihydro-2.3 furanne.

Les composés ont été préparés par déshydratation des dérivés alcoylés du phényl-2 hydroxy-5 tétrahydrofuranne. Nous avons obtenu les dérivés hydroxytétrahydrofuranniques en utilisant une méthode, mise au point par M. Glacet (4) pour préparer le méthyl-3 phényl-2 hydroxy-5 tétrahydro-

furanne et qui consiste à effectuer la réduction duplicative d'un mélange de benzaldéhyde et de crotonal à l'aide du magnésium en milieu acétique.

La réduction duplicative mixte du benzaldéhyde, en présence de butène-3 one-2, de méthyl-2 propène-2 al-1, de butène-2 al-1 et de méthyl-2 butène-2 al-1 nous a conduits, après déshydratation du dérivé hydroxy-tétrahydrofurannique formé, respectivement, aux composés, (II), (III), (IV) et (V), (VI) et (VII).

Les spectres [5] ont été effectués sur des spectrographes Varian A 60 et Ha 100 lorsqu'une double irradiation était nécessaire (produit en solution dans le tétrachlorure de carbone, déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane, pris comme référence interne).

Méthyl-5 phényl-2 dihydro-2.3 furanne (II). — Nous avons relevé ci-dessous les déplacements chimiques et les constantes de couplage observés :

	Protons.					
	CH_3.	Hc et Hb.		Ha.	Hd.	C_6H_5.
δ (10⁻⁶).......	1,70	2,15 à 3,15		4,45	5,42	7,25
Remarques.....	6 bandes	Multiplet complexe 32 bandes en structure fine		8 bandes dédoublées	4 bandes	–
J (c/s)........	$J_{CH_3a} = 1,3$	$J_{cb} = 14$	$J_{bc} = 14$	$J_{aCH_3} = 1,3$	$J_{db} = 10,2$	–
	$J_{CH_3b} = 2$	$J_{ca} = 2,2$	$J_{ba} = 2,2$	$J_{ab} = 2,2$	$J_{dc} = 8,4$	–
	$J_{CH_3c} = 2$	$J_{cCH_3} = 2$	$J_{bCH_3} = 2$	$J_{ac} = 2,2$	–	–
	–	$J_{cd} = 8,4$	$J_{bd} = 10,2$	–	–	–

Les protons du groupement méthyle donnent six bandes correspondant au couplage allylique (J_{CH_3a}) et aux deux couplages, ($J_{CH_3b} = J_{CH_3c} = 2$ c/s). L'effet d'anisotropie diamagnétique du noyau benzénique crée un déplacement chimique différent des protons Hc et Hb et fait apparaître le couplage entre les deux protons géminés ($J_{bc} = 14$ c/s) ($\delta_{bc} = 0,78.10^{-6}$).

Les deux protons apparaissent en structure fine sous forme d'un multiplet complexe comportant 32 bandes. Une double irradiation des protons du groupement méthyle réduit le système à deux groupes de quatre doublets permettant ainsi de retrouver les couplages (J_{cb}, J_{ca}, J_{cd}, J_{ba} et J_{bd}).

Méthyl-4 phényl-2 dihydro-2.3 furanne (III). — Nous indiquons ci-dessous les déplacements chimiques et les constantes de couplage apparentes.

	Protons.					
	CH_3.	Hb et Hc.		Ha.	Hd.	C_6H_5.
δ (10⁻⁶).......	1,64	2,15 à 3,15		6,11	5,42	7,25
Remarques.....	4 bandes	Multiplet complexe 43 bandes en structure fine		6 bandes dédoublées	4 bandes	–
J (c/s)........	$J_{CH_3a} = 1,5$	$J_{cb} = 14$	$J_{bc} = 14$	$J_{aCH_3} = 1,5$	$J_{db} = 10,2$	–
	$J_{CH_3b} = 1,1$	$J_{cCH_3} = 1,1$	$J_{bCH_3} = 1,1$	–	$J_{dc} = 8,6$	–
	$J_{CH_3c} = 1,1$	$J_{ca} = 2,2$	$J_{ba} = 2,2$	–	–	–
	–	$J_{cd} = 8,6$	$J_{bd} = 10,2$	–	–	–

Il apparaît quatre bandes pour le groupement méthyle correspondant au couplage (J_{CH_3a}) et aux deux couplages (J_{CH_3b}) et (J_{CH_3c}), ces derniers étant équivalents. Comme dans le cas précédent, on peut observer le couplage entre les deux protons géminés Hb et Hc ($J_{bc} = 14$ c/s).

Méthyl-3 phényl-2 dihydro-2.3 furanne, trans (IV) *et* cis (V) :

Diméthyl-3.4 phényl-2 dihydro-2.3 furanne, trans (VI) *et* cis (VII) :

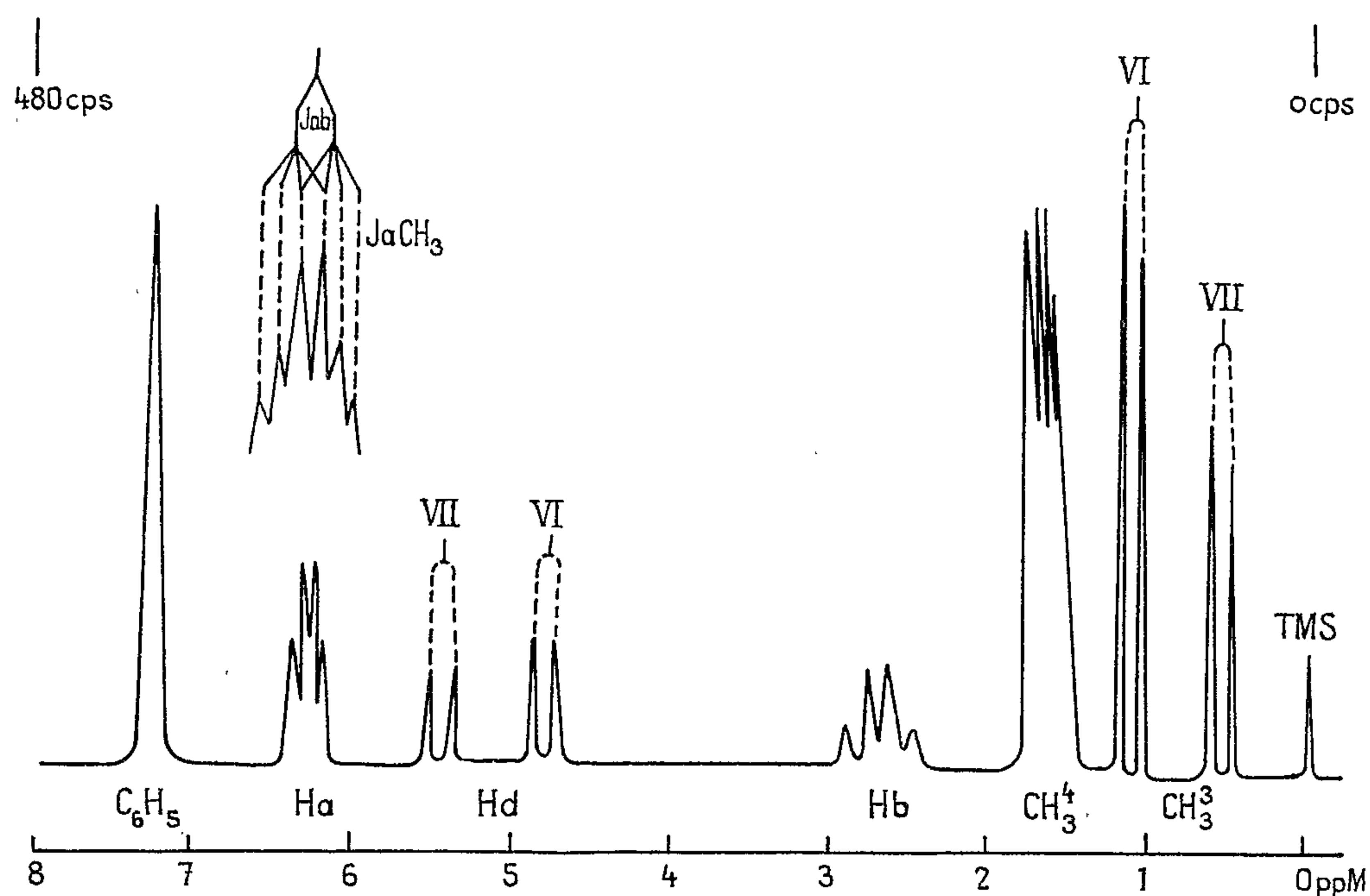
Les spectres ont été effectués sur le mélange des deux isomères *cis* et *trans*. Nous avons condensé dans le tableau suivant les déplacements chimiques observés en indiquant les différentes constantes de couplage apparentes.

		Protons.					
		CH_3.	Hc.	Hb.	Hd.	Ha.	C_6H_5.
$\delta (10^{-6})$.	(IV).....	1,15	2,69 à 3,22	4,9	4,86	6,38	7,25
	(V).....	0,52	2,69 à 3,22	4,9	5,45	6,38	7,25
Remarques........		2 doublets	Multiplet complexe	2 doublets	2 doublets	4 bandes	–
J (c/s).	(IV).....	$J_{CH_3c} = 7,1$	–	$J_{bc} = 2,9$; $J_{ba} = 4,9$	$J_{dc} = 8,1$	$J_{ab} = 4,9$; $J_{ac} = 2,9$	–
	(V).....	$J_{CH_3c} = 7,1$	–	$J_{bc} = 2,9$; $J_{ba} = 4,9$	$J_{dc} = 9,8$	$J_{ab} = 4,9$; $J_{ac} = 2,9$	–

		Protons.					
		$(CH_3)^3$.	$(CH_3)^4$.	Hb.	Hc.	Ha.	C_6H_5.
$\delta (10^{-6})$.	(VI).....	1,15	1,16	2,50 à 3	4,84	6,11	7,25
	(VII)...	0,52	1,16	2,50 à 3	5,47	6,11	7,25
Remarques........		2 doublets	Multiplet	Multiplet complexe	2 doublets	Multiplet	–
J (c/s).	(VI).....	$J_{(CH_3)^3c} = 7,1$	$J_{(CH_3)^4a} = 1,6$; $J_{(CH_3)^4b} = 1,1$	$J_{b(CH_3)^3} = 7,1$	$J_{cb} = 8,4$	$J_{a(CH_3)^4} = 1,6$; $J_{ab} = 3,1$	–
	(VII)...	$J_{(CH_3)^3} = 7,1$	$J_{(CH_3)^4a} = 1,6$; $J_{(CH_3)^4b} = 1,1$	$J_{b(CH_3)^3} = 7,1$	$J_{cb} = 9,4$	$J_{a(CH_3)^4} = 1,6$; $J_{ab} = 3,1$	–

Dans les isomères *cis*, (V) et (VII), le groupement phényle tend à se mettre perpendiculaire à la liaison C_2—C_3 de l'hétérocycle, plaçant ainsi les protons du groupement méthyle dans l'axe du cycle benzénique. Les protons du méthyle-3 subissent alors un important déplacement chimique vers les champs forts ($\delta CH_3^3 = 0,52.10^{-6}$). Le proton du carbone C_2 se situe, de ce fait, dans le plan du cycle benzénique et son signal se déplace vers les champs faibles ($\delta H = 5,45.10^{-6}$). On observe, pour les isomères *trans*, un faible déplacement vers les champs faibles des protons du groupement méthyle ($\delta CH_3^3 = 1,15.10^{-6}$) et le signal du proton sur le carbone C_2 à $4,84.10^{-6}$ (*fig.*).

La présence du noyau benzénique dans les dérivés alcoylés en position 4 ou 5 du phényl-2 dihydro-2.3 furanne nous a permis de connaître en première approximation, la valeur du couplage des protons géminés du carbone C_3.



Spectre R. M. N. du diméthyl-3.4 phényl-2 dihydro-2.3 furanne, *trans* (VI) et *cis* (VII).

De plus, l'effet d'anisotropie diamagnétique du groupement phényle, en déplaçant vers les champs forts les protons du méthyle en position *cis* sur le carbone C_3, dans les alcoyl-3 phényl-2 dihydro-2.3 furannes, révèle la présence de deux diastéréoisomères *cis* et *trans*.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) L. M. JACKMANN, *Application of Nuclear Magnetic Résonance Spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, New York, 1959, p. 87.

(2) R. A. HOFFMAN et S. GRONOWITZ, *Ark. Kemi*, 16, 1961, p. 471.

(3) D. GAGNAIRE et E. PAYO SUBIZA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2623.

(4) M. C. GLACET, *Ann. de Chimie*, 12, 1947, p. 2.

(5) Le spectre étudié par découplage de spin a été effectué sur un spectrographe Ha 100 des établissements Varian à Zurich par M. L. F. Johnson.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale*, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation par transfert d'hydrogène. Influence de la structure des donneurs cyclohexéniques et des accepteurs nitrés.* Note (*) de Mmes **Andrée Gaiffe** et **Annick Plotiau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient l'influence de l'encombrement stérique provoqué par des radicaux en position 1 sur le noyau cyclohexénique, utilisé comme donneur d'hydrogène dans les réactions de transfert, ainsi que celle de la place de groupements méthyles par rapport au radical NO_2 des dérivés nitrés servant d'accepteur.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous avait montré l'influence de la structure du donneur cyclohexénique dans les réactions de transfert d'hydrogène, en utilisant comme accepteur l'acide cinnamique (ou l'acide maléique, ou l'acide fumarique), en présence de charbon palladié à 5 %.

Dans ce présent travail, nous avons étudié le rôle des structures de l'accepteur d'hydrogène et du donneur, dans le cas particulier de la réduction des dérivés nitrés aromatiques par des composés cyclohexéniques; le catalyseur étant dans tous les cas du charbon palladié à 5 %.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 1/20 de molécule de donneur, 1/60 de molécule de l'accepteur et 100 mg de charbon palladié à 5 %. Lorsque le donneur est du cyclohexène, on chauffe à reflux; dans le cas de donneurs cyclohexéniques substitués, on maintient la température du milieu réactionnel à 82° à l'aide d'un bain thermostaté. L'amine formée est isolée sous forme de chlorhydrate. A partir du poids de chlorhydrate il est facile de calculer le rendement de la réaction en dérivé nitré hydrogéné.

Après étude de la variation du rendement de la réduction du *p*-nitrotolène par le cyclohexène en fonction du temps et du poids de catalyseur, nous avons constaté que la courbe la plus satisfaisante nous était donnée par un poids de 100 mg de charbon palladié à 5 % (*fig.* 1).

Influence de la structure du donneur. — Nous avons utilisé comme donneurs le cyclohexène, l'éthyl-1 cyclohexène, l'isopropyl-1 cyclohexène, le propyl-1 cyclohexène, le butyl-1 cyclohexène, le cyclohexyl-1 cyclohexène et le phényl-1 cyclohexène; l'accepteur est le *p*-nitrotoluène et tous les essais ont été faits à la même température. Nous avons obtenu les résultats suivants donnés en pourcentages de *p*-nitrotoluène réduit au bout de 48 h de chauffage.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux déjà exposés dans un précédent travail ([1]) avec les mêmes donneurs, mais des accepteurs éthyléniques. Nous remarquons que le *p*-nitrotoluène se réduit beaucoup plus diffici-

lement que les composés éthyléniques. D'autre part, il faut remarquer dans les deux travaux le cas du phénylcyclohexène, donneur plus efficace que le cyclohexylcyclohexène. Ceci serait dû vraisemblablement à

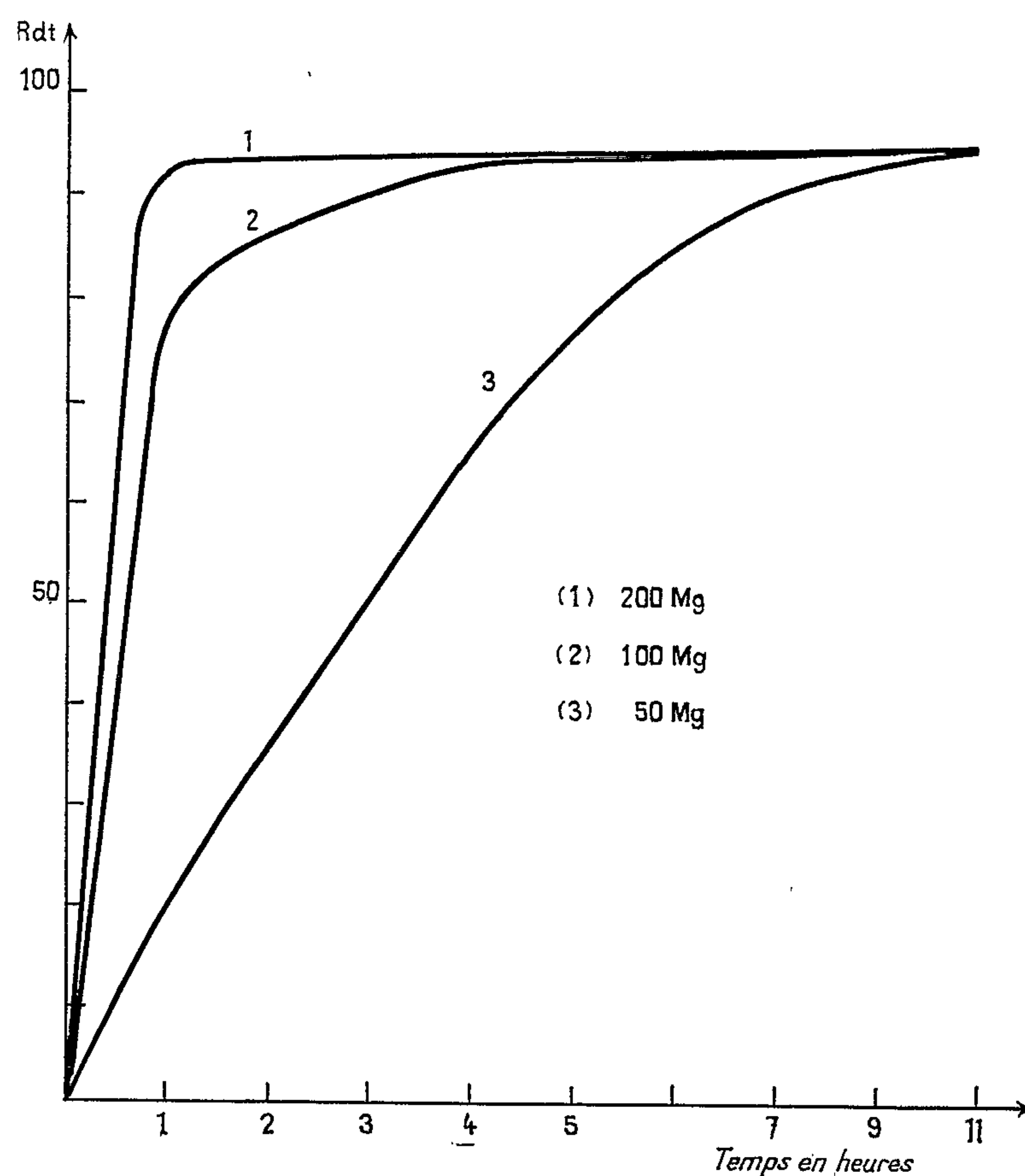


Fig. 1.

la structure stéréochimique de ces deux composés : le groupement phényle étant plan, alors que le groupement cyclohexyle est érythro.

Donneur.	Rdt (%).
Cyclohexène	95
Éthyl-1 cyclohexène	4,85
Isopropyl-1 cyclohexène	0
Propyl-1 cyclohexène	3,74
Butyl-1 cyclohexène	2,13
Cyclohexyl-1 cyclohexène	2,19
Phényl-1 cyclohexène	9,35

Influence de la structure de l'accepteur. — Le cyclohexène étant choisi comme donneur, nous avons étudié la réduction par transfert des dérivés nitrés du toluène et du xylène. Nous avons obtenu les résultats suivants (*fig.* 2).

Nous n'avons pu obtenir de résultats cohérents avec le métanitrotoluène et le nitroorthoxylène-1.2.4. Nous pensons que cela provient dans les deux cas de la position du groupement NO_2 en méta d'un groupement CH_3.

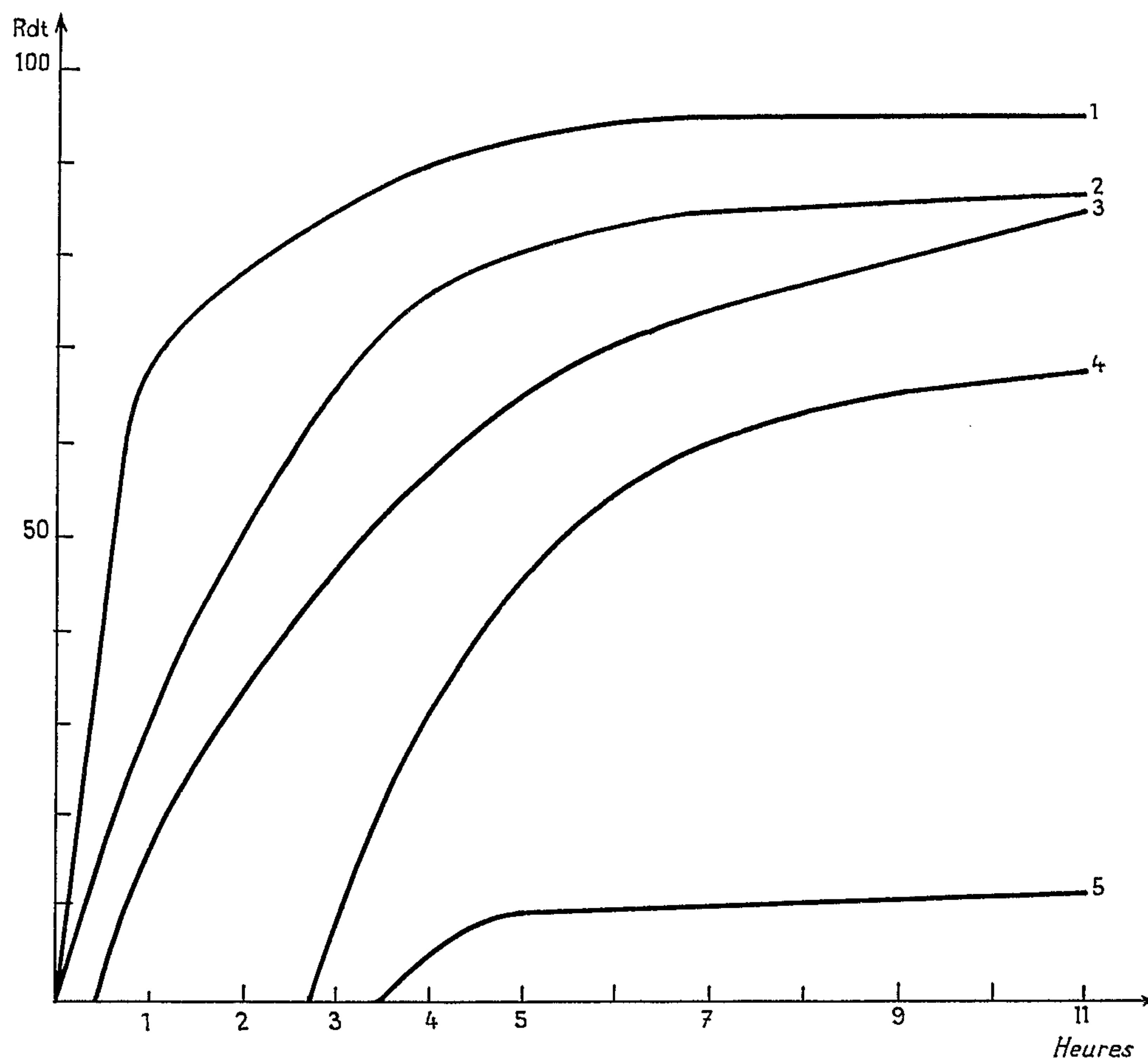


Fig. 2. — Accepteurs : 1, paranitrotoluène; 2, nitro métaxylène-1.3.4; 3, orthonitrotoluène; 4, nitroparaxylène; 5, nitro métaxylène-1.3.2.

Ces résultats montrent que le facteur stérique a un rôle prépondérant. La réduction se fait le mieux quand le groupement NO^2 se trouve en para d'un radical méthyle. La possibilité d'obtention du groupe NH_2 est déjà nettement diminuée lorsque le NO_2 est en ortho du CH_3 et devient très difficile pour la disposition en méta.

Une étude analogue faite avec l'éthyl-1 cyclohexène, n'a permis l'obtention d'amine après 48 h de chauffage, que dans le cas du *p*-nitrotoluène (4,85 %) et du nitrométaxylène-1.3.4 (0,15 %).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) P. Scribe et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 256, 1965, p. 1120.

(*Laboratoire de M. R. Pallaud, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes ortho ou para-oxygénés.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Gérard Leroyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nitrobenzènes substitués en ortho ou para par un groupement oxygéné se réduisent, le plus souvent, en une seule étape à six électrons, quel que soit le potentiel choisi. De plus, si le radical lié à l'oxygène est un radical alcoyle, on peut obtenir, par un choix convenable des conditions expérimentales :

— soit l'aminophénol, par élimination de ce radical sous forme d'alcool correspondant;

— soit l'amine, sans élimination de ce radical.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons montré que la réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, en milieu sulfurique et sur cathode de mercure, de l'ortho (ou para) nitranisole, pouvait conduire :

— à l'ortho (ou para) aminophénol si le potentiel imposé était faiblement négatif;

— à l'ortho (ou para) anisidine en opérant à potentiel très négatif.

Dans le but de vérifier la généralité de ce phénomène, nous avons étudié un certain nombre de nitrobenzènes ortho et para-oxygénés, diversement substitués. Une étude coulométrique préliminaire nous ayant permis de préciser que tous ces composés se réduisaient directement à six électrons, quelles que soient les conditions expérimentales (température, concentration en acide, potentiel), nous avons cherché à mettre en évidence l'influence du potentiel cathodique sur la nature des produits formés.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Pour en faciliter la lecture, nous avons séparé en deux colonnes les amines obtenues, d'une part sans élimination du radical R lié à l'oxygène, d'autre part avec élimination de ce radical et son remplacement par H.

(Les composés marqués d'un astérisque étaient inconnus jusqu'à ce jour.)

— Les composés (I), (II), (III) et (IV) ne pouvant conduire qu'à un seul type d'amine, les conditions expérimentales sont choisies pour obtenir la vitesse de réduction maximale.

— Les composés (V) et (VI) se réduisent en amine correspondante, sans élimination de $—CH_3$ si l'on opère à potentiel très négatif, en aminophénol avec élimination de méthanol si l'on fixe le potentiel à une valeur faiblement négative.

— Contrairement à la plupart des nitrobenzènes substitués en ortho par un groupement $—CO_2H$ ([3]), les acides (II) et (VI) ne se cyclisent pas en isoxazolones, même à chaud. Il en est de même des amides correspondants nitro-2, hydroxy-5, benzamide et nitro-2, méthoxy-3 benzamide *($C_8H_8N_2O_4$; F 216°) : bien que le groupe amide favorise généralement la formation de l'isoxazolone ([3]), les coulométries sont toujours

TABLEAU.

(Le groupement $-NO_2$ est en position -1).

N°.	Substituants.	Conditions de réduction.			Caractérisation de produits.		F (°C).	Références.
		H_2SO_4.	t (°C).	E (E. C. S.) (mV).	Amines sans élimination.	Amines avec élimination (aminophénol).		
I......	CO_2H-3, OH-4	N	25	—950	–	Libre	280	[2]
II......	CO_2H-2, OH-4	N + éthanol (1/1)	23	—300	–	»	248	[3]
III.....	OH-2, CO_2H-3	25 % en poids	90	—150	–	»	320 (d)	[4]
IV.....	OH-2, CH_3-6	N + éthanol (3/1)	20	—900	–	Libre	149	[5]
						O, N-dibenzoylée	148	*($C_{21}H_{17}NO_3$)
V......	Cl-3, OCH_3-4	N + éthanol (1/1)	20	—950	Libre	–	62	[6]
		50 % en poids	90	—100	–	Libre	162	[7]
VI......	OCH_3-2, CO_2H-6	N + éthanol (1/1)	20	—950	Libre	–	174	[8]
		2 N	90	—500	–	Chlorhydrate	204	*($C_7H_7NO_3$, HCl)
VII.....	di-OCH_3-3.4	N + éthanol (1/1)	20	—950	Benzoylée	–	175	[9]
		N	70	—700	–	Libre	182	[10]
		–	–	–	–	O, N-dibenzoylée	170	[11]
VIII.....	OH-2, OCH_3-4	N + éthanol (1/1)	25	—250	O, N-dibenzoylée	–	150	*($C_{21}H_{17}NO_4$)
IX.....	di-OCH_3-2.4	N + éthanol (1/1)	25	—300	N-benzoylée	–	174	[12]

supérieures à 4 électrons. Ces résultats confirment l'influence défavorable d'un substituant donneur sur cette cyclisation.

— Le composé (VII) conduit à l'élimination sélective du radical paraméthoxylé, lorsque la réduction est effectuée à bas potentiel. Cette élimination est liée à la position para du substituant, car le méta-nitranisole se réduit sans élimination dans les mêmes conditions ([13]).

Enfin, les composés (VIII) et (IX) montrent que, si deux groupes —OR sont présents à la fois en ortho et para de —NO_2, l'élimination n'a lieu sur aucun des deux substituants. Ce fait semble être dû à l'effet donneur des deux radicaux, car l'élimination est possible pour le composé (VI) où le deuxième substituant est accepteur.

En résumé, lorsqu'un groupement —OR (R = alcoyle) se trouve en ortho ou para du groupement —NO_2 :

— La réduction électrochimique s'effectue toujours en un sel stade à 6 électrons.

— A potentiel faiblement négatif, la réduction s'accompagne du remplacement du groupe —OR par le groupe —OH, avec élimination de l'alcool ROH correspondant. Cette élimination n'a cependant pas lieu si deux groupes —OR sont présents à la fois en positions ortho et para de —NO_2.

— A potentiel fortement négatif, cette élimination est évitée dans tous les cas.

(*) Séance du 28 juin 1965.

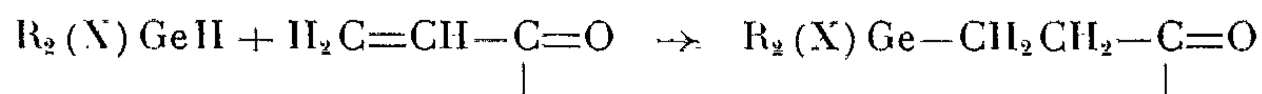
(1) Le Guyader et Leroyer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3030.
(2) Dey, Maller et Pai, *J. Sc. Ind. Res. Inde*, 9 B, n° 3, 1950, p. 55.
(3) Le Guyader et Jubault, Résultats en cours de publication.
(4) Zahn, *J. prakt. Chem.*, 61, 1900, p. 532.
(5) Hodgson et Beard, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 498.
(6) Reverdin et Eckardt, *Ber.*, 32, 1899, p. 2623.
(7) Kollrepp, *Ann. Chem.*, 234, 1886, p. 6.
(8) Ewins, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 549.
(9) Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1896, p. 649.
(10) Mamelis et Pinna, *Chem. Zentr.*, 2, 1907, p. 2044.
(11) Kehrmann et Hoehn, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 222.
(12) Bechhold, *Ber.*, 22, 1889, p. 2380.
(13) Le Guyader et Mercier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1484.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des alcoylhalogénogermanes sur les diènes conjugués.* Note (*) de MM. **Jacques Satgé** et **Michel Massol**, présentée par M. Georges Champetier.

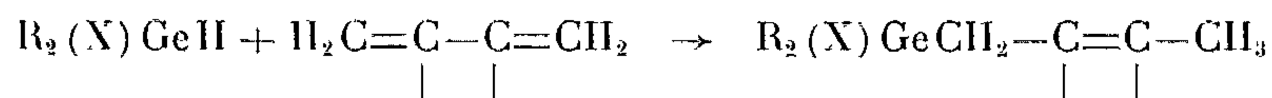
Les alcoylhalogénogermanes $R_2(X)GeH$ et $R(X)_2GeH$ s'additionnent sur les diènes conjugués en position 1-4. La structure des composés d'addition a été établie par spectroscopie R. M. N. et infrarouge ainsi que par des méthodes chimiques.

La réactivité de la liaison Ge-H des alcoylhalogénogermanes déjà mise en évidence dans diverses réactions d'addition sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone [(1), (2)] nous a permis d'observer des additions du type 1-2 sur les systèmes conjugués des aldéhydes, cétones et esters α, β éthyléniques (3)



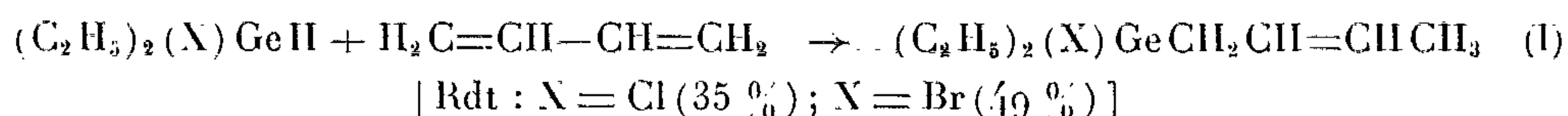
$$R_2(X)GeH + H_2C{=}CH{-}\underset{|}{C}{=}O \rightarrow R_2(X)Ge{-}CH_2CH_2{-}\underset{|}{C}{=}O$$

Par contre, l'addition sur les systèmes conjugués des diènes-1,3 se fait exclusivement en position 1-4



$$R_2(X)GeH + H_2C{=}\underset{|}{C}{-}\underset{|}{C}{=}CH_2 \rightarrow R_2(X)GeCH_2{-}\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}{-}CH_3$$

1. *Butadiène*-1.3. — Les diéthylchloro et diéthylbromogermanes s'additionnent sans catalyseur en autoclave à une température moyenne de 110° sur le butadiène en position 1-4

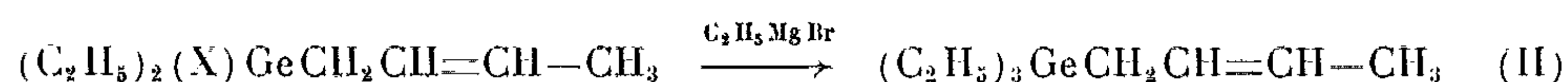


$$(C_2H_5)_2(X)GeH + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (C_2H_5)_2(X)GeCH_2CH{=}CHCH_3 \quad (I)$$
$$[\text{Rdt} : X = Cl\,(35\,\%) ; X = Br\,(49\,\%)]$$

Le spectre infrarouge de ces dérivés présente à 1654 et 3 031 cm^{-1} la bande caractéristique $-CH{=}CH-$. L'absence vers 3 075-3100 cm^{-1} de la bande $-C{=}CH_2$ exclut la possibilité d'une addition 1-2.

La structure (I) est confirmée par R. M. N. (4). Les valeurs des déplacements chimiques par rapport au signal du TMS, indiquent la présence de protons éthyléniques (δ à 5,3-5,6 p. p. m.). L'intégration du spectre donne un rapport du nombre de protons non éthyléniques au nombre de protons éthyléniques égal à 7,0. Le produit (I) correspond à un rapport 15/2. L'addition 1-2 conduirait à $(C_2H_5)_2(X)GeCH_2CH_2CH{=}CH_2$ dans lequel ce rapport est égal à 14/3.

L'alcoylation de la liaison Ge-X dans (I) conduit au triéthylgermyl-1 butène-2



$$(C_2H_5)_2(X)GeCH_2CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3GeCH_2CH{=}CH{-}CH_3 \quad (II)$$

TABLEAU I.

	Formules brutes.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyses C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	X % calc.	X % tr.
$(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2-CH=CH-CH_3$	$C_8H_{17}GeCl$	99,5/22	1,4812	1,1524	43,42	43,36	7,74	7,62	16,02	16,02
$(C_2H_5)_2(Br)Ge-CH_2-CH=CH-CH_3$	$C_8H_{17}GeBr$	112/22	1,5033	1,3525	36,16	36,33	6,45	6,50	30,07	29,94
$(C_2H_5)_3Ge-CH_2-CH=CH-CH_3$	$C_{10}H_{22}Ge$	88,5/18	1,4655	0,9971	55,89	55,94	10,32	10,12	–	–
$(C_2H_5)_2Ge(Cl)-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	$C_{10}H_{21}GeCl$	111/10	1,4876	1,1149	48,17	48,50	8,49	8,33	14,22	14,20
$(C_2H_5)_3Ge-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	$C_{12}H_{26}Ge$	103/10	1,4748	0,9859	59,32	59,46	10,78	10,74	–	–
$(C_4H_9)_2Ge(Cl)-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	$C_{14}H_{29}GeCl$	159/13	1,4837	1,0545	55,05	55,00	9,57	9,56	11,61	11,79
$(C_4H_9)(Cl)_2Ge-H$	$C_4H_{10}GeCl_2$	78/28	1,4738	1,3722	23,82	24,15	5,00	5,08	35,17	35,12
$(C_4H_9)(Cl)_2Ge-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	$C_{10}H_{20}GeCl_2$	141/17	1,4953	1,1968	42,32	42,80	7,10	7,13	24,99	24,72
$(C_4H_9)_3Ge-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	$C_{18}H_{38}Ge$	164/13	1,4728	0,9498	66,09	65,95	11,71	11,82	–	–

La chromatographie en phase gazeuse indique la présence d'un mélange *cis-trans* dans (I) et (II).

L'hydrogénation catalytique de (II) sur nickel de Raney conduit au triéthyl *n*-butylgermanium identifié par ses constantes physiques ([5]).

$$(C_2H_5)_3GeCH_2CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni Raney}} (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2CH_3 \qquad (III)$$

Le dédoublement du pic chromatographique observé dans (I) et (II) par suite du mélange *cis-trans* disparaît totalement dans le chromatogramme de (III).

L'action du brome en solution dans le bromure d'éthyle à 0° sur (II) provoque le clivage quantitatif de la liaison Ge-C affaiblie par la présence de la double liaison en β du germanium

$$(C_2H_5)_3GeCH_2CH{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow (C_2H_5)_3GeBr + BrCH_2CH{=}CHCH_3$$

Ce clivage avait déjà été observé dans le cas du triéthylallylgermanium ([6]).

2. *Diméthyl*-2.3 *butadiène*-1.3. — Les diéthyl et dibutylchlorogermanes s'additionnent à 160° en position 1-4

$$R_2Ge(Cl){-}H + H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2 \rightarrow R_2Ge(Cl){-}CH_2C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 \qquad (IV)$$

[Rdt : $R{=}C_2H_5$ (52 %) ; $R{=}n\text{-}C_4H_9$ (41 %)]

La structure du dérivé d'addition (IV) est contrôlée par spectrographie R. M. N. ([4]) et infrarouge. Le spectre R. M. N. ne présente pas de signal de protons éthyléniques. En infrarouge nous n'observons pas les bandes caractéristiques du groupement $-C{=}CH_2$ vers 3 090 cm^{-1} qui indiqueraient l'addition 1-2.

L'alcoylation des dérivés (IV) conduit aux tétraalcoylgermanium éthyléniques correspondants

$$R_2Ge(Cl){-}CH_2C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow{\text{RMgBr}} R_3GeCH_2C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 \qquad (V)$$

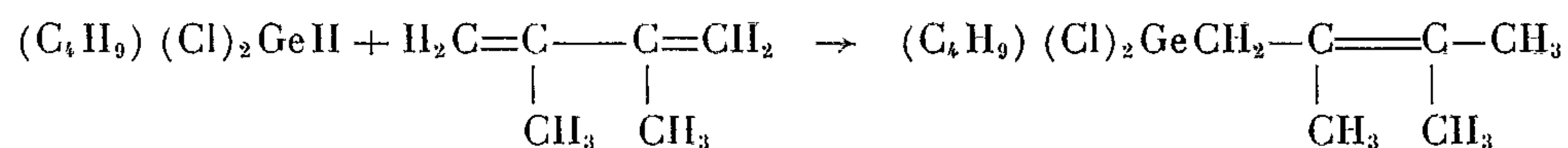
Ces dérivés sont clivés quantitativement par le brome à 0° :

$$R_3Ge{-}CH_2C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 + Br_2 \rightarrow R_3GeBr + BrCH_2C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3$$

L'ozonolyse de (IV) conduit à un mélange complexe dans lequel la cétone $R_2GeCH_2COCH_3$ a été caractérisée par sa D. N. P. H. (F 105° pour $R{=}C_2H_5$). Cette cétone a déjà été isolée par nous-mêmes par action de la diazoacétone sur le triéthylgermane ([7]).

Le butyldichlorogermane $C_4H_9(Cl)_2GeH$ préparé par clivage du butylgermane $C_4H_9GeH_3$ par $HgCl_2$ et isolé pur par chromatographie préparative en phase gazeuse a été confronté avec le diméthyl-2.3 butadiène-1.3.

Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment il donne le dérivé d'addition 1-4 avec un rendement de 77 %



$$(C_4H_9)(Cl)_2GeH + H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \rightarrow (C_4H_9)(Cl)_2GeCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

La réactivité des dichloroalcoylgermanes paraît donc être plus importante que celle des dialcoylchlorogermanes.

Ce dérivé traité par C_4H_9MgBr conduit à un dérivé identique au dérivé (V) ($R = C_4H_9$).

Dans le tableau I sont consignés neuf nouveaux dérivés organiques du germanium avec leurs principales constantes physiques et analyses.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1548.

(2) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2665.

(3) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2842.

(4) Les spectres R. M. N. ont été effectués et interprétés par M. James Wylde, Faculté des Sciences de Montpellier.

(5) M. LESBRE et P. MAZEROLLES, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1708.

(6) P. MAZEROLLES et M. LESBRE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2018.

(7) J. SATGÉ, *Thèse* (*Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 556).

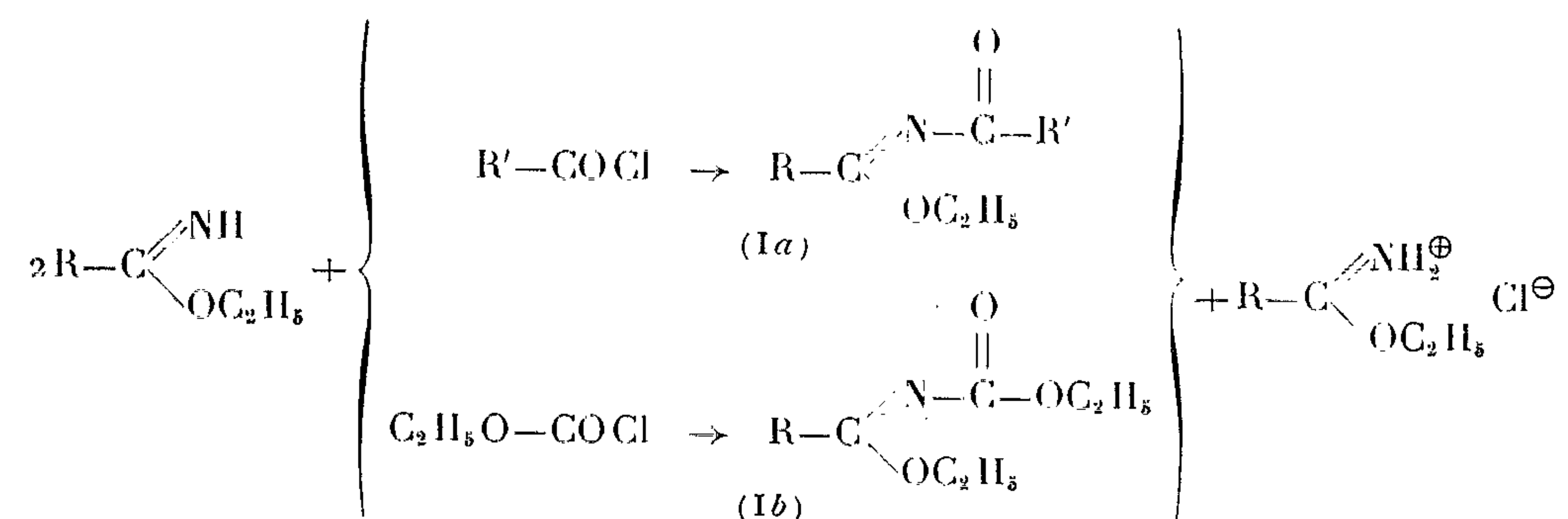
(Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés* N-*acylés et* N-*éthoxycarbonylés des iminoéthers sur les hydrazines et l'hydroxylamine*. Note* (*) de
MM. **Bel-Gacem Baccar** et **Ferdinand Mathis**, transmise par M. Max Mousseron.

Les dérivés N-acylés des iminoéthers réagissent sur l'hydrazine et l'hydroxylamine pour donner respectivement des (H-1)-triazoles-1.2.4 substitués en 3.5 et des oxadiazoles-1.2.4 substitués en 3.5.

Les dérivés N-éthoxycarbonylés réagissent sur l'hydrazine, sur ses dérivés monosubstitués et sur l'hydroxylamine pour donner respectivement des (H-1.2)-triazole-1.2.4 ones-3 substituées en 5, des (H-2)-triazole-1.2.4, ones-3 substituées en 2.5 et des (H-2)-oxadiazole-1.2.4, ones-3 substituées en 5.

Les iminoéthers réagissent sur les chlorures d'acide ou sur le chloroformiate d'éthyle pour donner des dérivés N-acylés (I*a*) ou N-éthoxycarbonylés (I*b*) [1] :



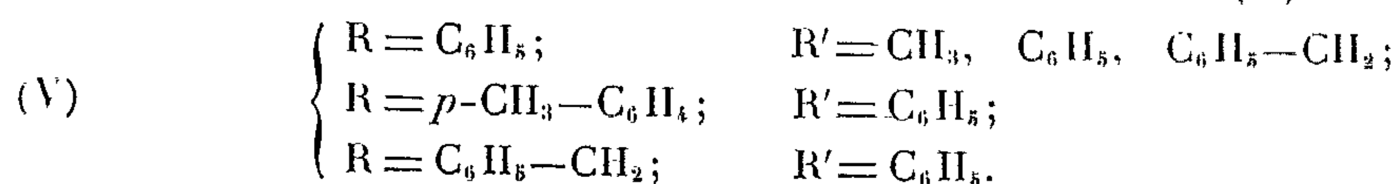
Ce sont généralement des liquides huileux, assez stables, qu'on purifie aisément par distillation sous vide. Dans une précédente Note [2] nous avions étudié l'action des N-acyliminoéthers sur les dérivés monosubstitués et 1.1-disubstitués de l'hydrazine et nous avions démontré qu'on obtenait soit des triazoles-1.2.4 (II), soit des dérivés acylés d'amidrazone (III). Nous nous proposons d'étudier dans ce travail l'action de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sur les dérivés acylés (I*a*) et l'action de l'hydrazine, de ses dérivés monosubstitués et de l'hydroxylamine sur les dérivés N-éthoxycarbonylés (I*b*).

Dérivés acylés. — L'hydrazine réagit mole à mole sur les dérivés N-acylés pour donner des (H-1)-triazoles-1.2.4 substitués en 3.5 (IV). Les produits obtenus sont difficiles à purifier.



(IV) $\begin{cases} R = C_6H_5; & R' = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5; \\ R = p\text{-}CH_3{-}C_6H_5; & R' = CH_3,\ C_6H_5,\ C_6H_5{-}CH_2. \end{cases}$

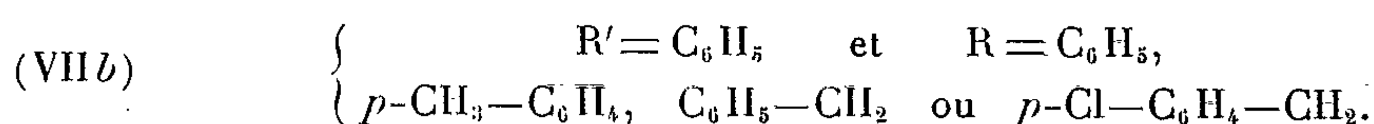
L'hydroxylamine réagit mole à mole et à chaud sur les dérivés (I*a*) pour donner des oxadiazoles-1.2.4 substitués en 3.5 (V) :



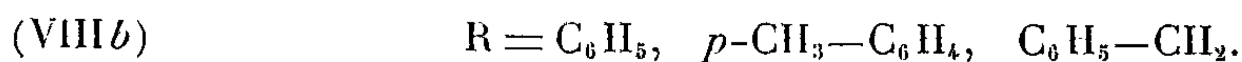
(V) $\begin{cases} R = C_6H_5; & R' = CH_3,\ C_6H_5,\ C_6H_5{-}CH_2; \\ R = p\text{-}CH_3{-}C_6H_4; & R' = C_6H_5; \\ R = C_6H_5{-}CH_2; & R' = C_6H_5. \end{cases}$

Dérivés N-éthoxycarbonylés. — L'hydrazine et ses dérivés monosubstitués réagissent mole à mole sur les dérivés N-éthoxycarbonylés pour donner soit des (H-1.2)-triazole-1.2.4 ones-3 substituées en 5 (VI) soit des (H-1 ou 2)-triazole-1.2.4 ones-3 substituées en 2 (ou 1) et 5 [(VII*a*) et (VII*b*)]. La comparaison des constantes physiques des produits obtenus avec celles des produits connus, montre qu'il s'agit de triazolones du type (VII*b*).





L'hydroxylamine réagit aussi mole à mole sur les dérivés N-éthoxycarbonylés pour donner soit des (H-5)-oxadiazole-1.3.5, ones-2 substituées en 4 (VIII*a*), soit des (H-2)-oxadiazole-1.2.4 ones-3 substituées en 5 (VIII*b*); mais là encore la comparaison avec des produits connus montre qu'il s'agit d'oxadiazolones du type (VIII*b*).



Partie préparative. — 1° *Dérivés acylés.* — *a. Action de l'hydrazine :* On ajoute 0,01 mole de monohydrate d'hydrazine à 0,01 mole du dérivé acylé. On agite le mélange en refroidissant. Le précipité jaune obtenu devient rapidement rouge. On le traite par 10 ml d'acide chlorhydrique 2 N à chaud; on filtre; la solution aqueuse est lavée plusieurs fois à l'éther puis concentrée sous vide. On libère le triazole de son chlorhydrate par le méthylate de sodium; on recristallise trois à quatre fois dans l'éthanol (IV).

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(IV), $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; F 164°C. Analyse : $C_9H_9N_3$, calculé %, C 67,92; H 5,66; N 26,41; trouvé %, C 67,93; H 5,60; N 27,01.

(IV), $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$; F 103°C. Analyse : $C_{10}H_{11}N_3$, calculé %, C 69,36; H 6,35; N 24,27; trouvé %, C 69,27; H 6,31; N 24,38.

(IV), $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$; F 190°C. Analyse : $C_{14}H_{11}N_3$, H_2O, calculé %, C 70,29; H 5,42; N 17,57; trouvé %, C 70,23; H 5,42; N 17,83.

(IV), $R = p\text{-}CH_3—C_6H_4$, $R' = CH_3$; F 192°C. Analyse : $C_{10}H_{11}N_3$, H_2O, calculé %, C 62,82; H 6,80; N 21,98; trouvé %, C 63,05; H 6,72; N 22,17.

(IV), $R = p\text{-}CH_3—C_6H_4$, $R' = C_6H_5$; F 189°C. Analyse : $C_{15}H_9N_3$, H_2O, calculé %, C 17,14; H 5,92; N 16,60; trouvé %, C 71,36; H 5,97; N 16,49.

(IV), $R = p\text{-}CH_3—C_6H_4$, $R' = C_6H_5—CH_2$; F 164°C. Analyse : $C_{16}H_{11}N_3$ calculé %, C 77,17; H 6,07; N 16,88; trouvé %, C 77,15; H 6,12; N 16,61.

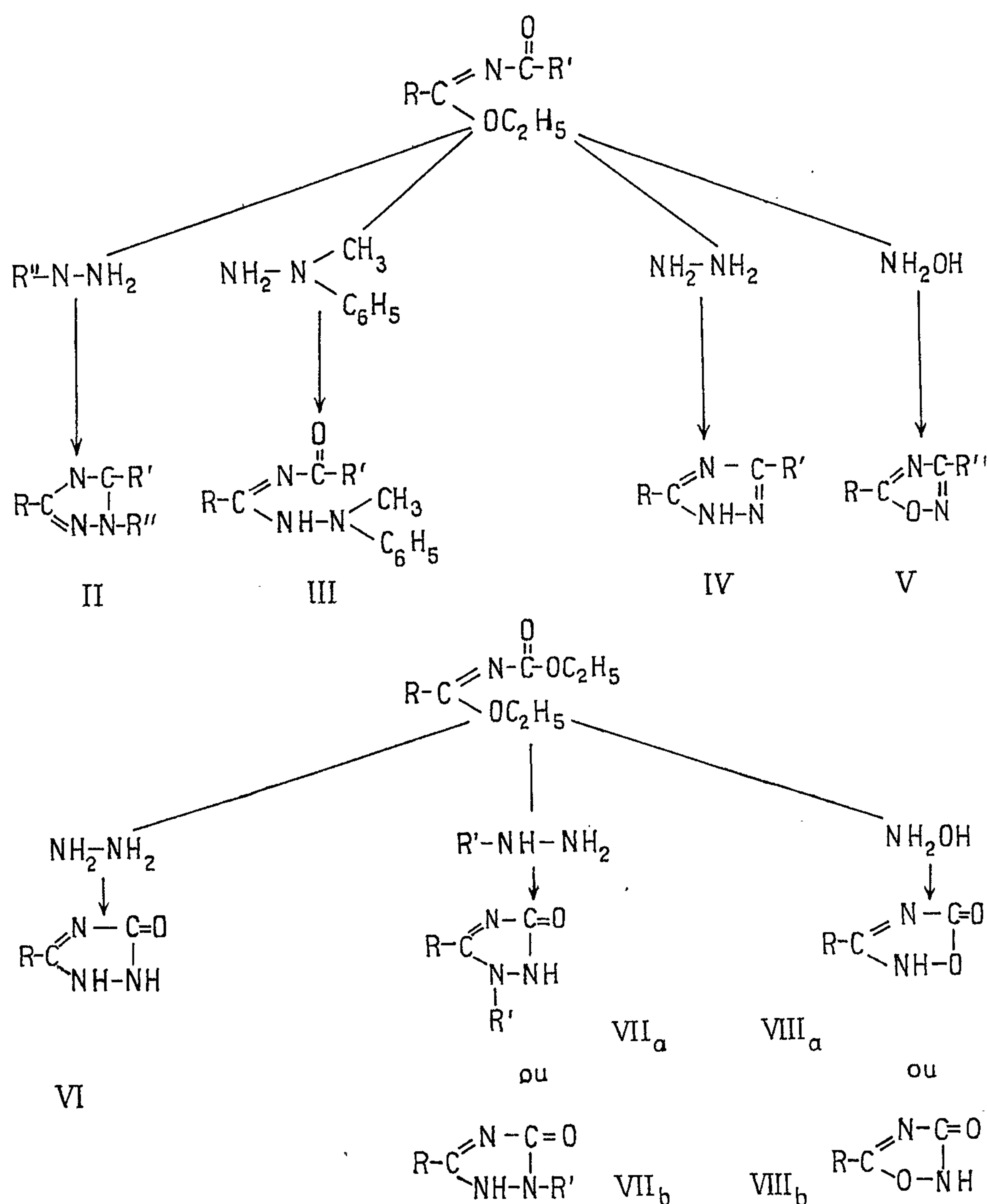


Fig. II à VIII *b*.

b. Action de l'hydroxylamine : On ajoute 0,05 mole de dérivé acylé à 0,05 mole d'hydroxylamine en solution dans le méthanol. On chauffe le mélange au bain-marie pendant une demi-heure. Le précipité obtenu après refroidissement est recristallisé deux à trois fois dans l'éthanol absolu. Dans certains cas on distille le résidu sous vide. Les produits obtenus ont été identifiés grâce à leur point de fusion et à leur spectre infrarouge (3).

(V), R = C_6H_5, R' = C_6H_5; F 108°C. R' = CH_3; F 56°C. R' = $C_6H_5—CH_2$; F 88°C.

(V), R = p-$CH_3—C_6H_4$, R' = C_6H_5; F 101°C. R = $C_6H_5—CH_2$, R' = C_6H_5; F 44°C.

2° *Dérivés N-éthoxycarbonylés.* — *a. Action des hydrazines :* On ajoute 0,01 mole de monohydrate d'hydrazine ou de phénylhydrazine à 0,01 mole de dérivé N-éthoxycarbonylé. On agite le mélange en refroidissant; on recristallise le produit obtenu trois à quatre fois dans l'éthanol.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(VI), R = C_6H_5; F 323°C. Analyse : $C_8H_7N_3O$, calculé %, C 59,62; H 4,34; N 26,08; trouvé %, C 59,82; H 4,55; N 25,92.

(VI), R = p-$CH_3—C_6H_4$; F 372°C. Analyse : $C_9H_9N_3O$, calculé %, C 61,71; H 5,14; N 24,00; trouvé %, C 61,35; H 5,35; N 24,37.

(VI), R = $C_6H_5—CH_2$, $C_9H_9N_3O$; F 225°C.

(VI), R = p-Cl—$C_6H_4—CH_2$, $C_9H_8N_3OCl$; F 263°C.

(VII*b*), R' = C_6H_5, R = C_6H_5; F 233°C. Analyse : $C_{14}H_{11}N_3O$, calculé %, C 70,88; H 4,64; N 17,72; trouvé %, C 70,76; H 4,78; N 17,62.

(VII*b*), R' = C_6H_5, R = p-$CH_3—C_6H_4$; F 267°C. Analyse : $C_{15}H_{13}N_3O$, calculé %, C 71,71; H 5,17; N 16,73; trouvé %, C 72,04; H 5,27; N 16,61.

(VII*b*), R' = C_6H_5, R = $C_6H_5—CH_2$; $C_{14}H_{13}N_3O$; F 187°C.

(VII*b*), R' = C_6H_5, R = p-Cl—$C_6H_4—CH_2$; $C_{14}H_{12}N_3OCl$; F 206°C.

b. Action de l'hydroxylamine : On ajoute 0,01 mole de dérivé N-éthoxycarbonylé à 0,01 mole d'hydroxylamine en solution dans le méthanol. On chauffe le mélange quelques minutes au bain-marie; on refroidit la solution. Le précipité obtenu est recristallisé trois à quatre fois dans l'éthanol.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(VIII*b*), R = C_6H_5; F 202°C. Analyse : $C_8H_6N_2O_2$, calculé %, C 59,25; H 3,70; N 17,28; trouvé %, C 59,57; H 3,83; N 16,92.

(VIII*b*), R = p-$CH_3—C_6H_4$; F 221°C. Analyse : $C_9H_8N_2O$, calculé %, C 61,36; H 4,54; N 15,90; trouvé %, C 61,23; H 4,59; N 15,89.

(VIII*b*), R = $C_6H_5—C_2H$, $C_9H_8N_2O$; F 187°C. (Les températures de fusion ne sont pas corrigées.)

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) WELLER et WELDEN, *Amer. Chem. J.*, 19, 1897, p. 136; 20, 1898, p. 64 et 568.
(2) B. BACCAR et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1340.
(3) J. BARRANS, *Thèse Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 1961 (imprimée en 1963), 25, p. 79 et 92.

(*Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MINÉRALOGIE. — *Lessivage des roches à feldspaths par l'eau, en climat tempéré.* Note (*) de M. **Roger Struillou**, présentée par M. Jean Wyart.

En climat tempéré, la composition que prend une eau au contact d'une roche silicatée à feldspaths, semble liée étroitement à celle de cette dernière. On en déduit une échelle des vitesses de pénétration de l'eau dans les principaux feldspaths.

En 1957, D. Chatonnier (1) a déterminé les compositions chimiques de 35 eaux de sources prélevées dans le Massif Central, au contact de granites et de roches volcaniques de natures connues. Elle en a conclu qu'il n'existe, apparemment, aucune relation entre la composition d'une eau et celle de la roche qu'elle a lessivée. Nous avons essayé de reprendre l'interprétation de ses résultats en les traitant suivant les méthodes statistiques.

Affectons les indices i et s aux nombres de moles des divers produits chimiques contenus respectivement dans les roches et dans leurs eaux de lessivage, et appelons r les coefficients de corrélation.

On peut penser que le sodium et le calcium trouvés dans les eaux, proviennent essentiellement des plagioclases lessivés par elles. Ces derniers peuvent être caractérisés par les valeurs des termes

$$t = \frac{(\mathrm{CaO})_i}{(\mathrm{Na_2O})_i + (\mathrm{CaO})_i}$$

correspondant à leurs compositions, ou par leurs teneurs en anorthite

$$\mathrm{An} = \frac{(\mathrm{CaO})_i}{2(\mathrm{Na_2O})_i + (\mathrm{CaO})_i}.$$

En portant, en abscisse, la valeur de t, et en ordonnée, celle du terme

$$\log_{10}\left[\frac{(\mathrm{CaO})_s}{(\mathrm{CaO})_i}\cdot\frac{(\mathrm{Na_2O})_i}{(\mathrm{Na_2O})_s}\right],$$

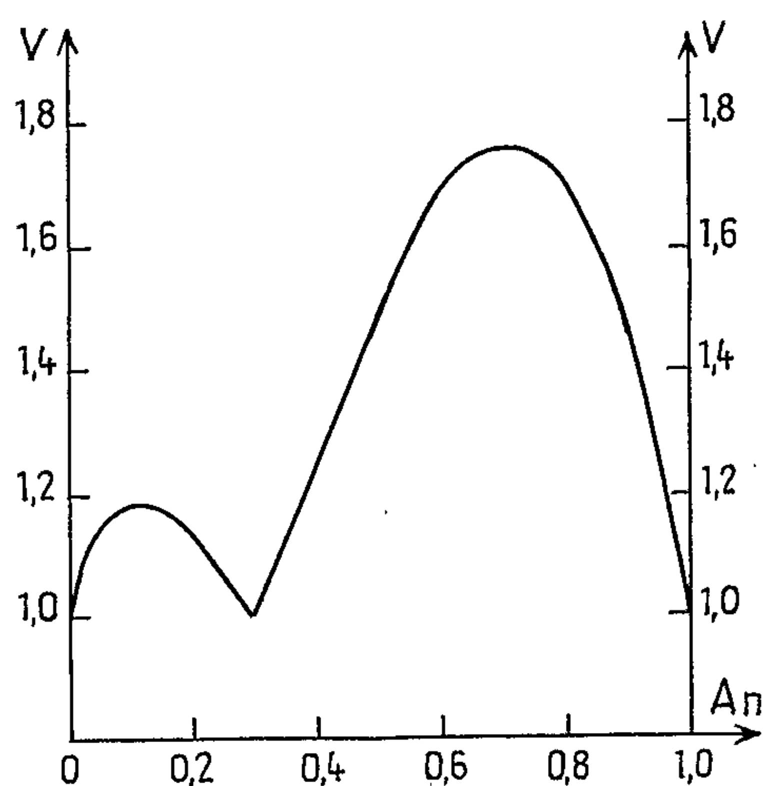
correspondant à chaque couple « eau-roche », on constate que, sur les 35 points de référence, 34 se répartissent en un nuage très régulier, qui coupe l'axe des t au voisinage de $t = 0{,}50$. Ainsi, il apparaît nettement que le calcium se dissout plus facilement que le sodium dans le cas des plagioclases acides, alors que c'est l'inverse qui se produit avec les plagioclases basiques. En 1956, Nash et Marshall ont déjà, qualitativement, mis cette propriété en évidence, en laboratoire (2). Ils ont, en particulier, attaqué six plagioclases par de l'eau pure à 20°C pendant 24 h, après les avoir broyés uniformément dans le benzène. Bien que ces conditions ne soient pas exactement celles du lessivage naturel, elles n'en sont pas très

éloignées. Nous avons donc reporté les six points correspondant à cette expérience, sur le diagramme décrit précédemment pour les 35 eaux de sources. Sur ces six points, cinq entrent dans le nuage cité plus haut, qui comprend alors 39 points. Ceux-ci peuvent être représentés par la droite de régression du nuage :

$$\log_{10}\left[\frac{(\mathrm{CaO})_s}{(\mathrm{CaO})_l}\,\frac{(\mathrm{Na_2O})_l}{(\mathrm{Na_2O})_s}\right]=1{,}56\,(0{,}47-t),\qquad \text{avec}\quad r=0{,}90.$$

Il existe donc une corrélation hautement significative entre les logarithmes des rapports des facilités avec lesquelles le calcium et le sodium sont solubilisés par l'eau, et les caractéristiques t des plagioclases lessivés.

En observant les six résultats de Nash et Marshall, on constate de plus, que les rapports $(\mathrm{Na_2O})_s/(\mathrm{Na_2O})_l$ correspondant aux plagioclases acides



d'une part, et les rapports $(\mathrm{CaO})_s/(\mathrm{CaO})_l$ correspondant aux plagioclases basiques d'autre part, varient très peu autour d'une valeur moyenne commune. On peut donc écrire, avec une précision satisfaisante, A étant une constante pour des conditions de contact « eau-roche » données :

— pour $t < 0{,}47$ ou An $< 0{,}31$ (plagioclases acides) :

$$(\mathrm{Na_2O})_s = \mathrm{A}\,(\mathrm{Na_2O})_l,$$
$$(\mathrm{CaO})_s = \mathrm{A}\,(\mathrm{CaO})_l \cdot 10^{1{,}56(0{,}47-t)};$$

— pour $t > 0{,}47$ ou An $> 0{,}31$ (plagioclases basiques) :

$$(\mathrm{Na_2O})_s = \mathrm{A}\,(\mathrm{Na_2O})_l \cdot 10^{1{,}56(t-0{,}47)},$$
$$(\mathrm{CaO})_s = \mathrm{A}\,(\mathrm{CaO})_l.$$

La valeur $t = 0{,}47$, pour laquelle le sodium et le calcium sont solubilisés aussi facilement l'un que l'autre, correspond sensiblement à un plagioclase dont la structure est à égale distance des structures de type « albite » et de type « anorthite ».

Il semble donc qu'on doive attribuer les anomalies de solubilisation du calcium et du sodium, à la difficulté qu'ils éprouvent à s'adapter à des structures respectivement trop riches et trop pauvres en silice.

On peut utiliser les relations précédentes pour définir une échelle des variations relatives des vitesses de propagation, V, des perturbations dues à l'action de l'eau, dans les plagioclases, les conditions physiques étant supposées constantes.

Pour ceci, adjoignons-leur les conditions arbitraires :

— $A = 1$ (conditions physiques et temps de lessivage constants);

— $(2(Na_2O)_i + (CaO)_i) = 1$ (volumes feldspathiques constants),

et posons, par définition, $V = (2(Na_2O)_s + (CaO)_s)$, soit :

$$V = 2\,(Na_2O)_i + (CaO)_i \cdot 10^{1{,}56(0{,}47-t)},$$

pour $t < 0{,}47$ ou $An < 0{,}31$;

$$V = (CaO)_i + 2\,(Na_2O)_i \cdot 10^{1{,}56(t-0{,}47)},$$

pour $t < 0{,}47$ ou $An > 0{,}31$.

Le graphique donne les variations des vitesses V en fonction des teneurs en anorthite An des plagioclases.

On constate, par ailleurs, que, sur les 35 eaux de sources de D. Chatonnier, 32 forment un nuage très allongé lorsqu'on porte, en abscisse leurs teneurs en silice, et en ordonnée la somme de leurs teneurs en oxydes de sodium et de potassium, ces trois produits étant exprimés en millimoles par litre. La droite de régression de ce nuage est

$$((SiO_2)_s - 0{,}08) = 2{,}1\;\;((Na_2O)_s + (K_2O)_s),\quad \text{avec}\quad r = 0{,}96.$$

Il semble donc que la silice provienne uniquement des minéraux sodiques et potassiques.

Tout se passe comme si la dissolution du sodium et du potassium s'était faite essentiellement sous la forme de molécules SiO_4H_3M ou SiO_3HM (avec $M^+ = Na^+$ ou K^+). Dans cette hypothèse, l'anorthite ne libérerait pas de silice en climat tempéré.

On remarque, de plus, que

$$\frac{(K_2O)_s}{(K_2O)_i} = 0{,}1\,\frac{(Na_2O)_s}{(Na_2O)_i},\qquad \text{avec } r = 0{,}89,$$

pour 19 des 20 eaux contaminées par des granites à plagioclases acides. Le potassium provenant de minéraux bien individualisés, dans le cas des granites, ce résultat confirme l'hypothèse de l'indépendance de la dissolution du sodium des plagioclases acides, vis-à-vis de leur caractéristique *t*. Il conduit, par ailleurs, en supposant que le potassium des feldspaths et celui des micas, se comportent de la même façon, à admettre que la perturbation due à l'action de l'eau se propage, dans l'orthose, en moyenne,

10 fois moins vite que dans l'albite. Ceci n'est cependant qu'une approximation grossière, car, on néglige, en la faisant, les phénomènes de fixation du potassium par les minéraux de néoformation. L'ordre de grandeur des nombres ainsi obtenus, se justifie pourtant très bien, par la grande résistance de l'orthose, en climat tempéré.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) D. CHATONNIER, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1957.

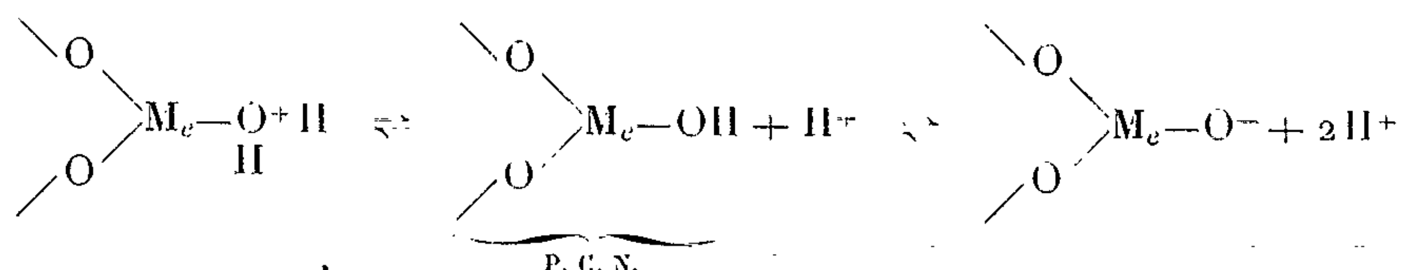
(2) NASH et MARSHALL, Univ. of Missouri. Agric. Exper. Station Research, Bull. 613, Colombia, 1956.

(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, boulevard Lefèbvre, Paris, 15e et Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Sur la détermination du point de charge nulle du disthène en milieu aqueux.* Note (*) de M. **Jean Cases**, transmise par M. Marcel Roubault.

Cette étude a pour but de déterminer dans le cadre des théories actuelles le point de charge nulle du disthène, de formule structurale $Al^{VI}Al^{VI}O(SiO_4)$, et de vérifier ce résultat par une méthode originale : la mesure de la récupération en flottation. Le point de charge nulle (PCN) du disthène en milieu aqueux est déterminé par la mesure du potentiel électrocinétique en utilisant la méthode du potentiel d'écoulement, il se situe à pH $6,2 \pm 0,1$. Cette valeur dépend de l'état de surface du disthène puisque après un traitement en milieu chlorhydrique concentré et chaud, elle diminue jusqu'à pH $5,2 \pm 0,1$.

Les études faites sur la silice amorphe [(1), (2)], le verre (3), le quartz [(4), (5)], la silice vitreuse (6) ou l'alumine α (7) ont montré que les ions H^+ ou OH^- sont à l'origine de la charge de surface de ces espèces minérales. Le transfert des charges au travers de l'interface solide-liquide est déterminé par l'équilibre entre les ions H^+ et OH^- de la solution et les ions Al^{3+} ou Si^{4+} et O^{2-} du réseau cristallin. Qualitativement le mécanisme d'établissement de la charge consiste en une hydratation de la surface suivie d'une dissociation des hydroxydes. On peut, dans le cas d'un oxyde quelconque, représenter schématiquement ce mécanisme (8) :



dans lequel M_e représente un ion métal trivalent.

D'une manière générale, le pH conditionne directement (8) ou indirectement (9) la charge de surface.

Matériaux et méthode expérimentale. — Le disthène se présente en longs cristaux aplatis selon {100}; l'échantillon titre 36,4 % de SiO_2 et 60,6 % de Al_2O_3; seule la tranche granulométrique 104-208 μ a été utilisée. Une partie de l'échantillon a été lavée durant plusieurs jours à l'eau distillée de manière à détacher les fines, puis a été stockée à l'abri de l'air. L'autre partie a été lixiviée durant plusieurs heures avec de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis rincée soigneusement à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl^- dans les eaux de lavage.

L'étude des variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH a été faite par la méthode du potentiel d'écoulement (10). L'appareillage utilisé est celui qui a été employé par D. W. Fuerstenau (11), mais avec certaines modifications dans le circuit électrique.

Pour chaque échantillon, une série d'expérience a été réalisée à différentes concentrations en HCl et NaOH, de pH 2,5 à 12. Avec cette méthode il n'est pas possible de faire des essais à pH inférieur à 2, à cause de la très faible valeur du potentiel d'écoulement et de la polarisation des électrodes de platine.

Résultats expérimentaux. — 1° *Disthène non traité à l'acide chlorhydrique* (*fig.* 1). — *a.* Le potentiel électrocinétique ζ est nul à pH 6,2 $\pm$ 0,1. Les courbes correspondant à des essais effectués avec des solutions de KCl, 10^{-3} N et KCl, 10^{-2} N passent par le même point d'abscisse pH 6,2. En ce

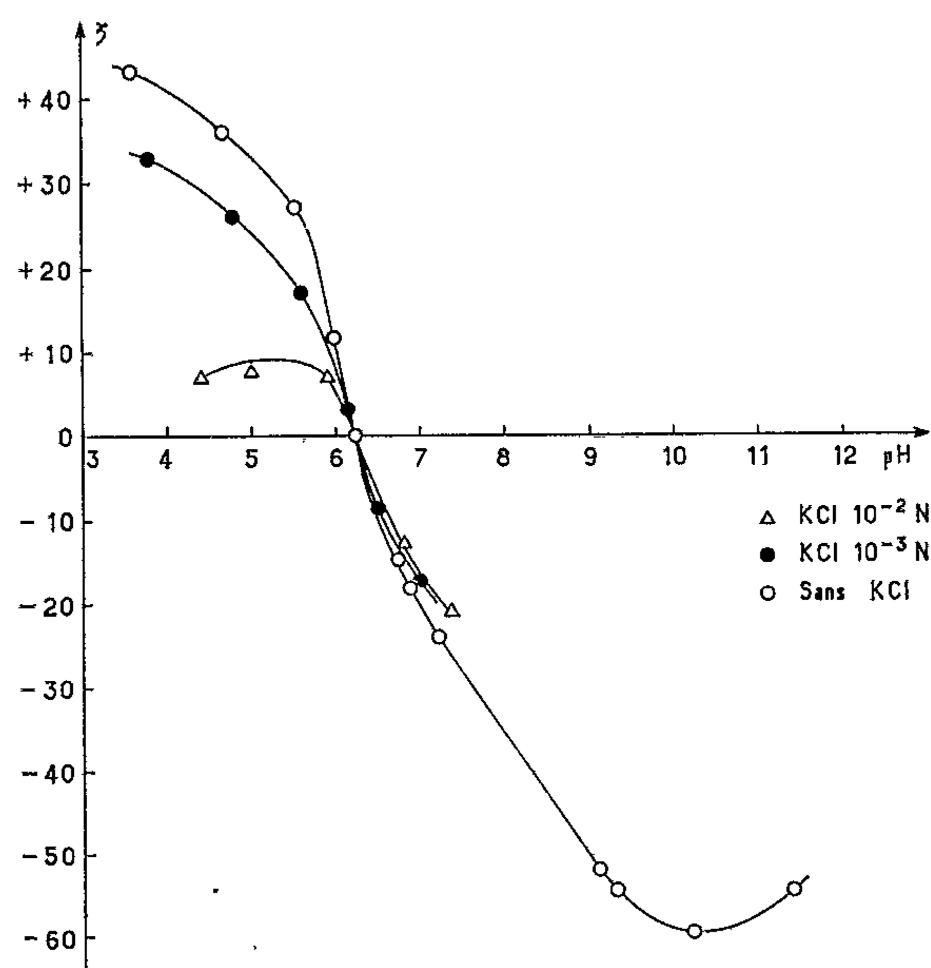


Fig. 1. — Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH : Détermination du point de charge nulle.

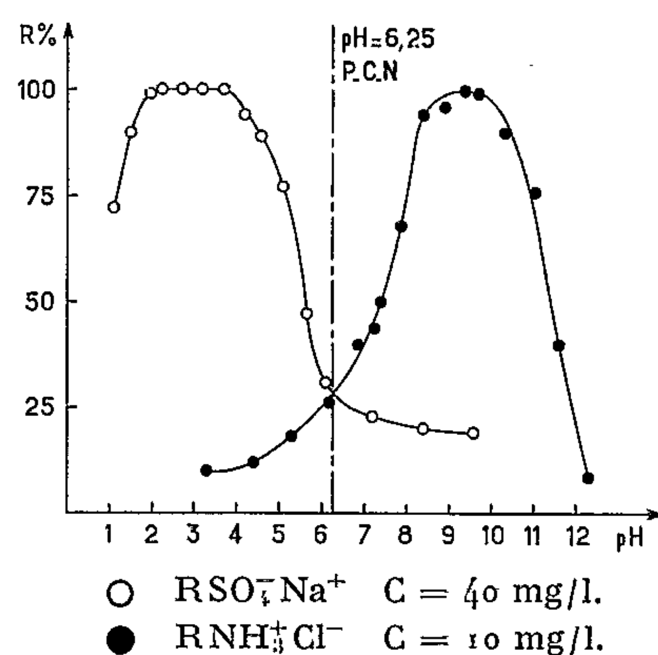
point, quelle que soit la force ionique de la solution d'électrolyte indifférent utilisé, le potentiel électrocinétique du disthène est nul. Ce point est donc le point de charge nulle et les ions H^+ et OH^- sont à l'origine de la charge de surface du disthène.

b. Afin de vérifier ce résultat, le disthène a été flotté dans un tube Hallimond modifié [([12]), ([13])] et dans les conditions suivantes :

— poids de l'échantillon : 2 g;
— temps de conditionnement sans collecteur : 180 s;
— temps de conditionnement avec collecteur : 30 s;
— temps de flottation : 30 *s*;
— débit d'azote : 10 l/h.

Le paramètre mesuré avec cet appareil est la récupération, rapport exprimé en pour-cent de la quantité flottée à la quantité totale. Dans l'intervalle de pH où la charge de surface est positive, nous avons choisi

un collecteur anionique : un alkylsulfate de sodium de formule RSO_4Na, R étant un radical à longue chaîne. La concentration en collecteur est de 40 mg/l. Nous constatons sur la figure 2 que la récupération est maximale pour pH $\leq$ 3,7, le potentiel électrocinétique est alors voisin de + 40 mV.



○ $RSO_4^-Na^+$ C = 40 mg/l.
● $RNH_3^+Cl^-$ C = 10 mg/l.

Fig. 2. — Charge de surface et flottation : courbe de récupération du disthène en fonction du pH.

La récupération décroît brusquement lorsque le pH augmente, l'adsorption du collecteur sur la surface diminue donc. Dans l'intervalle de pH où la surface est chargée négativement, nous avons choisi comme collecteur un chlorure d'amine de formule RNH_3Cl. La récupération passe par un maximum à pH 9,5, le potentiel électrocinétique est alors égal à — 58 mV.

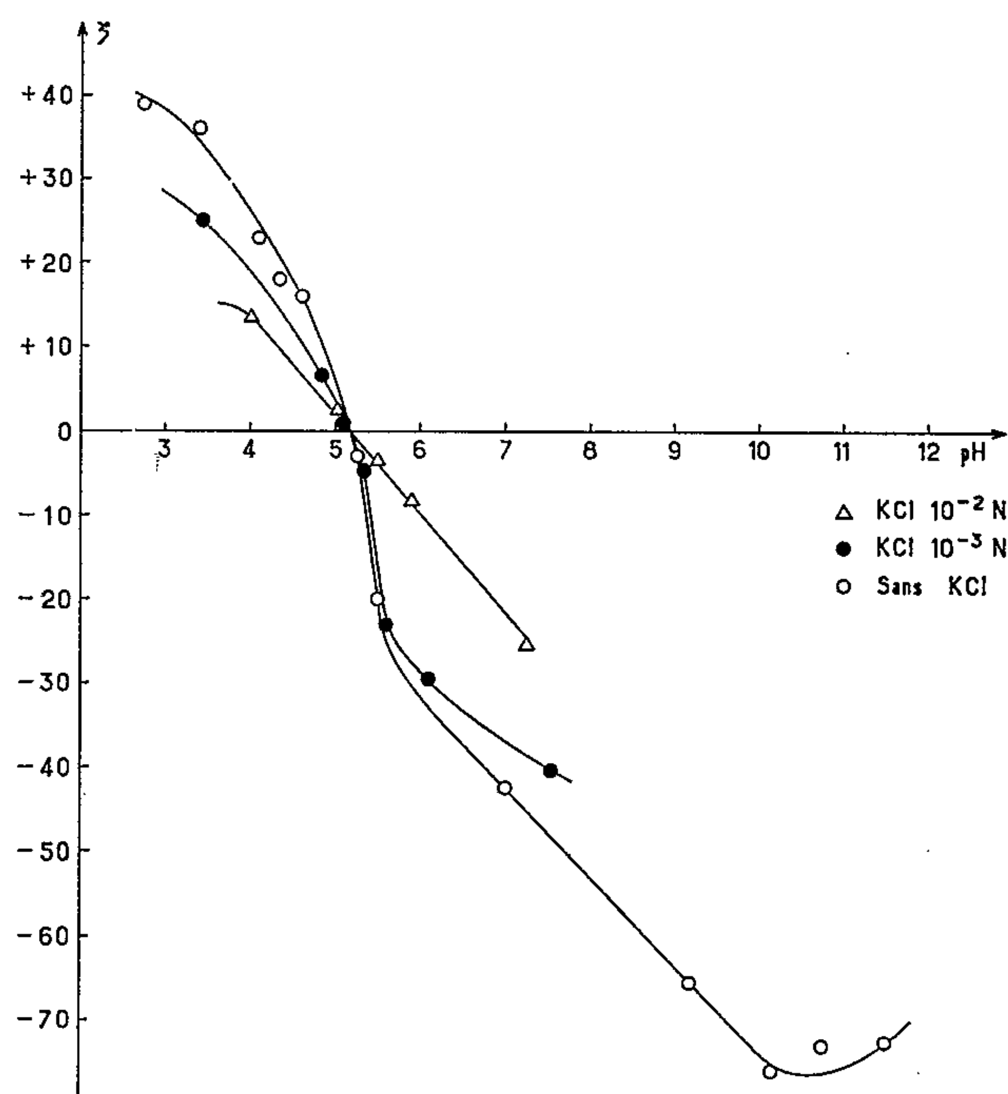


Fig. 3. — Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide du disthène.

Nous constatons que, dans les deux cas, la récupération décroît brusquement lorsque le signe de la charge de surface est identique à celui de la partie polaire du collecteur; dans le cas contraire, la récupération atteint 100 %. Les deux courbes se coupent à pH 6,3, ce qui, compte tenu des incertitudes expérimentales, est en accord avec la valeur trouvée dans le paragraphe précédent.

2° *Disthène traité à l'acide chlorhydrique* (*fig.* 3). — Le pH correspondant au point de charge nulle diminue puisqu'à la valeur 5,2 ± 0,1. Quels que soient les temps de lixiviation nous n'avons pas obtenu de valeur de pH plus faible. Comme précédemment, le point de charge nulle a été localisé avec plus de précision par l'emploi de solutions de chlorure de potassium. Nous avons, par des expériences préliminaires, déterminé que les solutions de KCl sont indifférentes à la surface du disthène; cela signifie que, quelle que soit la force ionique de ces solutions pour un pH donné, le potentiel électrocinétique ne change pas de signe.

Conclusion. — Les ions H^+ et OH^- sont à l'origine de la charge de surface du disthène et le point de charge nulle se situe à pH 6,2 ± 0,1. La connaissance de ce paramètre est primordiale en flottation puisqu'il conditionne le choix du collecteur.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. C. CARMAN, *Trans. Far. Soc.*, 36, 1940, p. 964.
(2) R. K. ILER, *Colloid chemistry of silica and silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1955.
(3) A. J. RUTGERS et M. DE SMET, *Trans. Far. Soc.*, 41, 1945, p. 758.
(4) D. W. FUERSTENAU, *Streaming potentiel studies on quartz* (*Sc. D. Theses*, M. I. T., 1953).
(5) D. J. O'CONNOR et A. S. BUCHANNAN, *Trans. Far. Soc.*, 52, 1956, p. 397.
(6) M. BARUCH WEIL, *Ann. Phys.*, 13, n° 4, 1959, p. 1159.
(7) J. A. YOPPS et D. W. FUERSTENAU, *J. Colloid Sc.*, 19, n° 1, 1964.
(8) E. J. WERWEY et W. D. HARKINS *The physical chemistry of surface films*, chap. VI, Reinhold, New York, 1950.
(9) G. A. PARKS et P. L. DE BRUYN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 967.
(10) J. TH. OVERBEEK, *Colloïd Science*, I, chap. IV et V, H. R. Kruyt, Elsevier, Amsterdam, 1952.
(11) D. W. FUERSTENAU, *Min. Eng.*, 834, 1956, p. 6.
(12) D. W. FUERSTENAU, P. H. METZGER et G. O. SEELE, *Eng. Min. J.*, mars 1957, p. 93-95).
(13) R. HOUOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1999.

(*Laboratoire et Station d'Essais de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière de la Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

STRATIGRAPHIE. — *Une des faunes les plus représentatives du Schlier miocène de la vallée du Rhône, celle de Caumont (Vaucluse).* Note (*) de M. **Gérard Demarcq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les marnes bleues miocènes, de faciès « Schlier », envasent directement à Caumont un paléorelief crétacé [(1) à (4)]. Leur base livre une faune assez abondante, la plus représentative actuellement connue de ce type dans le bassin rhodanien. Les trois tableaux ci-joints, résultats de récoltes systématiques effectuées depuis 1957 par l'auteur, puis ses collaborateurs, donnent la liste des espèces avec leur fréquence. On ne citera dans les

Macrofaune : o : 1; 0 : 2 à 10; 00 : 11 à 50; 000 : plus de 50.

Familles.		Espèces.	Fréquence.	
Lamellibranches	(Déterm. G. Demarcq et R. Barbillat).	*Chlamys multistriata* Poli	0	–
		Chlamys angelonii (Men.) de Stef et Pant.	000	–
		Chlamys gr. *opercularis* L. nov. sp.	000	–
		Chlamys sp. (forme *Hinnites*)	o	–
		Ostrea (= *Pycnodonta*) *squarrosa* de S.	0	–
		Teredo sp.	000	–
Gastéropodes	(Déterm. G. Demarcq et J. Ulysse).	*Conus* sp. 1	0	Moules int.
		Conus sp. 2	o	»
		Mitra sp.	0	»
		Cypræa sp	o	»
		Natica sp.	o	»
		Calliostoma sp.	o	»
		Gibbula sp.	0	»
		Eutritonium sp.	o	»
		Dorsanum sp.	0	»
		Scalaria (= *Acrilla*) sp.	o	–
Brachiopodes	(Déterm. G. Demarcq et D. Pajaud)	*Terebratula* sp. 1	0	–
		Terebratula sp. 2	0	–
		Terebratulina sp.	0	–
		Lacazella mediterranea Risso	0	–
		Megathyris cf. *decollata* Chemn.	000	–
Échinodermes	(Déterm. G. Demarcq et J. Ulysse).	*Pentacrinus miocenicus* de Lor	000	Articles tige
		Cidaris münsteri Sism.	000	Radioles
		Cyathocidaris avenionensis Desm.	00	Boutons
		Centrostephanus cf. *longispinus* Phil.	00	Radioles
Madrepor.	(Déterm. G. Demarcq).	*Cyathocerus demarcqui* Chev.	000	–
		Corallium cf. *palidum* Mich.	0	–
Crustacés.	(» »).	*Portunus* sp.	00	Doigts
		Balanus sp.	0	Valves.
Poissons	Déterm. G. Demarcq et J. Signeux).	*Carcharodon* sp.	o	–
		Oxyrhina xiphodon Agass.	o	–
		Odontaspis lineata Probst	o	–

Groupe.	Bryozoaires 24 espèces.	Fréquence.
Cyclostomes (Détermination N. Mongereau).	*Entolophora proboscidea* (M.-Edw.), 1838...	o
	» *macrostoma* (M.-Edw.), 1838...	o
	Hornera frondiculata Lam., 1821...........	000
	» *striata* M.-Edw., 1838..............	0
	» sp................................	0
	Lichenopora mediterranea Blainv., 1834.....	000
	Idmidronea gr. *coronopus* Defr. in Buge, 1948.	00
	Ybselosoecia typica (Manz.) 1878...........	o
	Tervia irregularis (Meneg.), 1845...........	o
	Reteporidea cancellata (Gold.), 1826........	000
	» *cancellata* (Gold.), var. *distans* (Scotti), 1936..........................	0
	Fasciculipora ramosa d'Orb., 1839..........	o
	Frondipora verrucosa (Lam.), 1821.........	00
	Platonea sp..............................	o
Cheilostomes (Détermination L. David, N. Mongereau, S. Pouyet).	*Holoporella palmata* (Mich.), 1847.........	0
	Schismopora sp..........................	0
	Cellepora sp.............................	0
	Cellaria fistulosa auct.....................	00
	Sertella cellulosa (L.), 1767................	00
	S. beaniana (King), 1846..................	o
	Myriopora truncata (Pallas), 1766..........	0
	Steginoporella n. sp.......................	000
	Tremopora radicifera (Mincks), 1881.......	o
	Porella cervicornis (Pallas), 1766...........	o
	Smittina saccoï (Canu), 1913..............	o

lignes suivantes que les cas particuliers. Les moules internes, calcaro-molassiques (faciès Burdigalien classique), ont été récoltés en place dans la base des marnes.

Pectinidés (travaux en cours) : La diagnose et la figuration de la forme nouvelle seront données prochainement. Joleaud [1] la citait comme *Ch. gentoni* Font.

Gastéropodes : La faune en moules internes, indéterminable spécifiquement, rappelle écologiquement celle des conglomérats de Pierrelongue [5]. La *Scalaria* se rapproche de *Sc.* (=*Acrilla*) *subcancellata* d'Orb. et sera décrite ultérieurement.

Brachiopodes : La *Terebratulina* diffère totalement de l'espèce classique *T. calathiscus* Fisch.

Échinodermes : Deux types d'articles de *Pentacrinus*, l'un étoilé, l'autre pentagonal. Les verticilles costulés des radioles de *Centrostephanus* annoncent ou réalisent, dans certains exemplaires, un type spiralé.

Bryozoaires : Certaines formes, nouvelles ou peu connues, seront décrites ultérieurement (Thèse en cours).

La microfaune livre, outre des Foraminifères non étudiés ici, d'abondants *Ostracodes* (Thèse en cours). Cette association d'espèces marines, épinéri-

Ostracodes (par G. Carbonnel) 25 espèces.
●, 1-4 valves; o,5 à 10; 0, plus de 10.

Familles.	Espèces.	Fréquence.
Hemicytheridæ (Puri, 1953).	*Aurila* sp. *a*	●
	Aurila sp. *b*	●
	Aurila sp. 2, Fournier, 1962	●
	Hemicythere triangularis Oertli, 1956	0
	Hemicythere cf. *mehesi* (Zal.), 1913	o
Cytheruridæ (G. W. Muller, 1894).	*Kangarina abyssicola* cf. var. *coarcta* Rug., 1953.	●
	Aversovalva sp. A 33	●
	Cytheropteron sp. *a*	●
	Cytheropteron sp. Bassiouni, 1962	●
	Paracytheridea cf. *triquetra* (Reuss), 1850	●
Leptocytheridæ (Hanai, 1957).	*Callistocythere* sp. Fournier, 1962	o
	Leptocythere sp.	●
Loxoconchidæ (Sars, 1925).	*Loxoconcha eggeriana* (Lienenklaus), 1894	o
	Loxoconcha punctatella (Reuss), 1850	●
	Loxoconcha sp. divers	o
Trachyleberididæ (Sylvester-Bradley, 1948).	*Costa tricostata* (Reuss), 1850	●
	Hermanites haidingeri (Reuss), 1850	●
Schizocytheridæ (Howe, 1961).	*Neomonoceratina* sp.	●
Brachycytheridæ (Puri, 1954).	*Bosquetina* sp.	0
Cytherideidæ (Sars, 1925).	*Cytheridea ottnagensis* (Toula), 1914	0
	Cytheridea acuminata (Bosq.). 1852	o
	Cytheridea sp. Fournier, 1962	o
Bairdiidæ (Sars, 1888).	*Bairdia* sp. divers	●
Xestoleberididæ (Sars, 1928).	*Xestoleberis* sp. divers	●
Cytherellidæ (Sars, 1866).	*Cytherella* sp. divers	●

tiques en majorité, est différente de celle jusqu'alors observée dans les faciès marneux (marnes de Grignan) de l'Helvétien inférieur du bassin de Valréas.

La faune du Schlier de Caumont est riche actuellement de 81 espèces réparties en neuf groupes zoologiques. Elle apporte un complément important à la connaissance paléontologique du Miocène méditerranéen, en un de ses faciès classiques. On notera son endémisme assez poussé ([6]), son biotope double saxicole et d'envasement, sa paléotempérature tempérée chaude. Sur le plan biostratigraphique il est difficile de conclure avec précision, des formes banales accompagnant des formes nouvelles, dans un contexte compréhensif Burdigalien-Helvétien inférieur ou peut-être seulement Burdigalien supérieur. Seule la mise au point d'échelles de

faunes de groupes différents — et cela est possible ici — en relation avec les autres bassins et avec les stratotypes, apportera à la longue des datations relatives valables.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) L. JOLEAUD, *Géologie et Paléontologie de la plaine du Comtat et de ses abords*, Extr. *Mem. Acad. Vaucluse*, fasc. 1, 1905-1907, Seguin, Avignon.

(2) G. DEMARCQ, *Annales Hébert et Haug* (Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Paris), 9, 1959, p. 91-104.

(3) G. DEMARCQ, *Étude stratigraphique du Miocène rhodanien* (*Thèse*, Paris, nº 4723, 1962, I, II).

(4) G. DEMARCQ, *Comptes rendus*, 260, 1965. p. 6950.

(5) CH. DEPÉRET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 24, 1896, p. 515-525.

(6) J. P. CHEVALIER et G. DEMARCQ, *Trav. Lab. géol. Fac. Sc. Lyon*, 1964, nouv. série, nº 11, p. 7-48, 6 figures, 2 planches.

(*Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, 86, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

GÉOMORPHOLOGIE. — *La signification géomorphologique des argiles à silex.* Note de M. **Claude Klein**, présentée par M. Jean Orcel.

La « surface de l'argile à silex » est une surface d'érosion issue d'une évolution acyclique.

La définition de la « surface de l'argile à silex » varie suivant les réponses apportées aux questions relatives à la genèse des argiles à silex.

1. L'œuvre de l'érosion cryptokarstique. — Nous avons montré que les argiles à silex des bordures occidentales et sud-occidentales du Bassin Parisien étaient, *pour l'essentiel de leur volume,* des formations résiduelles et autochtones dérivées de la karstification des craies sous-jacentes [1].

1° *Les mécanismes de la karstification.* — Les eaux d'infiltration empruntent deux séries de plans privilégiés : les diaclases d'une part, les lits de silex d'autre part. Le résidu de la karstification subit, du fait du départ des carbonates, un lent brassage que favorisent la forme des poches (entonnoirs ou puits cylindriques) et la migration des points d'enfouissement (désorganisation et réorganisation alternées du drainage souterrain). Les poches de grandes dimensions peuvent intéresser toute l'épaisseur de la nappe résiduelle : les matériaux allochtones sus-jacents sont alors eux-mêmes impliqués dans le mouvement. Au front des carrières de la Haute-Verdière (Est de Brionne) et de Monthodon (Nord-Ouest de Château-Renault), on saisit tout à la fois l'efficacité du processus et les divers stades de l'homogénéisation du mélange des argiles à silex *in situ* avec les terrains de transport ravinants.

2° *Le rythme de la karstification.* — Deux points de vue s'opposent à ce sujet : celui des partisans d'une karstification rapide, intervenue au début de l'Éocène pour certains, au Néogène pour d'autres; celui des partisans d'une karstification lente pour qui le phénomène, amorcé dès la régression fini-crétacée, se serait poursuivi à travers tout le Tertiaire jusqu'à l'époque actuelle.

Dans le Chartrain et le Dunois, l'existence d'une argile à silex anté-sparnacienne est indiscutable [1]. En Roumois, des galets de silex du type « Sinceny » inclus dans des sables argileux ont été rencontrés dans un puits, à Bourgtheroulde, sous 20 m d'argiles à silex banales et nous avons retrouvé une disposition analogue à Rondemare (Sud de Cauverville). Dans le Pays de Caux, nous avons relevé la coupe suivante (de bas en haut) dans les carrières d'Héruppe (près de Bolbec) : sables — argiles à silex sains et aux angles vifs — sables — fragments de silex altérés et émoussés avec « galets de Sinceny » emballés dans une gangue sableuse — sables ordinaires ravinés par des sables granitiques (type « Lozère ») ou par des

sables associés à des argiles feuilletées et rutilantes — limon; les multiples rejeux de la faille Fécamp-Lillebonne sont partiellement responsables de cette superposition, mais il est clair que, de part et d'autre de la basse Seine, les pièges karstiques ont fonctionné à différentes reprises, tant avant qu'après la mise en place de l'horizon de Sinceny (Cuisien). Les sables kaoliniques et le cailloutis à chailles, d'âge ludien, du Sud du Bassin Parisien s'observent très souvent en poches au sommet de la nappe des argiles blanches à silex de la Touraine et du Blésois (Monthodon; Neuillé-le-Lierre; la Simonnière, entre Pont-Levoy et Monthou [(1), (2)]. Les sables présumés stampiens du Lieuvin, du Neubourg, du Pays d'Ouche et du Thimerais se présentent dans les mêmes conditions de gisement.

Sans doute faut-il tenir compte de l'approfondissement récent de certaines poches (conséquence du creusement des vallées au Pliocène et au Quaternaire) et se défier des coupes offertes par les carrières ouvertes à flanc de coteau (rôle de la solifluction). Il demeure que les phénomènes en cause ne sont nullement liés à la proximité des rivières : les coupes relevées dans les anciennes minières du Pays d'Ouche (3) et les forages aquifères effectués à la surface du plateau en fournissent autant de preuves.

3° Le toit des craies saines ne saurait donc être considéré comme une forme qui serait demeurée inerte pendant la plus grande partie du Tertiaire : il s'agit au contraire d'une forme vivante, réaménagée pendant toute la durée des temps post-crétacés, au rythme même de la mise en solution des carbonates. On ne s'étonnera pas de ce que la puissance du résidu à silex soit maximale au long des bordures occidentales et méridionales du bassin : les mouvements du sol ont maintes fois porté ces contrées au-dessus du niveau de base alors que la subsidence maintenait au-dessous de ce niveau les craies typiques — moins riches en silex — des régions centrales (cuvette parisienne, Picardie, Champagne).

2. L'ŒUVRE DE L'ÉROSION MÉCANIQUE ne doit pas être sous-estimée pour autant. Le toit de la nappe des argiles à silex a constitué une surface de transport dans le plan de laquelle les matériaux en provenance du Massif Armoricain et du Massif Central ont transité vers le centre du bassin. Certains niveaux détritiques de la série tertiaire sont d'ailleurs riches en fragments de silex roulés (dans le Chartrain par exemple).

Les conditions de gisement de nombreux dépôts cénozoïques indiquent un ravinement préalable des argiles à silex sous-jacentes : ainsi dans le Maine (sables et calcaires bartoniens) et en Thimerais-Drouais (sables stampiens) où ces dépôts fossilisent, en divers points, d'anciennes vallées.

L'amincissement de la nappe des argiles à silex au droit des axes anticlinaux — axes de Senonches, du Merlerault, de Fontaine-Raoul — ou à proximité du front de la « cuesta de l'argile à silex » [Pays d'Auge, Haut-Perche, Perche Gouet (1)], le fait que le plan topographique s'inscrive dans les assises cénomaniennes au voisinage du Massif Armoricain,

permettent d'apprécier le volume de la perte de substance imputable à l'érosion mécanique.

On observera qu'à la périphérie des bordures crayeuses les craies sénoniennes et turoniennes ont été parfois intégralement dissoutes et que le résidu à silex repose alors directement sur la craie glauconieuse au Nord de l'axe du Merlerault, sur les Sables du Perche au Sud de cet axe : si l'érosion cryptokarstique a pu se poursuivre dans le premier cas, elle a cessé dans le second et l'érosion mécanique seule était susceptible de réduire les volumes continentaux créés par la Tectonique.

3. L'ORIGINALITÉ DE LA « SURFACE DE L'ARGILE A SILEX ». — L'abaissement conjugué du plancher et du toit de la nappe des argiles à silex nous paraît avoir constitué une donnée fondamentale de l'évolution géomorphologique des bordures occidentales et méridionales du bassin de Paris.

Compte tenu de ce que l'on sait des oscillations du climat au Tertiaire, il est légitime de rapporter aux périodes chaudes et humides l'action de l'érosion chimique profonde. Le style et l'amplitude des mouvements tectoniques en limitaient toutefois les effets : comme P. Birot, nous pensons « qu'un lent soulèvement du sol du type Primärrumpf est la condition tectonique la plus favorable à l'usure progressive d'une masse importante de calcaire » [4].

Les systèmes d'érosion associés aux périodes chaudes à nuance aride (couvert végétal discontinu ou clairsemé) favorisaient par contre l'œuvre de l'érosion mécanique : c'est alors que les débris arrachés aux massifs anciens et aux auréoles externes de leur couverture sédimentaire étaient acheminés vers les lieux de sédimentation du centre ou des bordures du bassin; c'est alors que la nappe des argiles à silex *in situ* était elle-même amincie, notamment dans les contrées accusant une tendance persistante à la surélévation. Dans certains circonstances — encore mal élucidées — des silicifications superficielles pouvaient se développer, soit aux dépens d'assises sédimentaires tronquées par la surface d'érosion (Saint-Denis d'Authou, Pouvrai), soit aux dépens du résidu de la karstification des craies à silex (perrons tourangeaux), soit enfin aux dépens des matériaux de transport qui ravinaient les argiles à silex (ladères et faciès mixte : mi-grès, mi-conglomérat de silex).

CONCLUSION. — On conçoit ainsi la richesse des combinaisons nées de l'interférence des rythmes bioclimatiques et des rythmes tectoniques dans l'évolution géomorphologique des contrées considérées [5]. Dans une telle perspective, la juxtaposition sur un même plan de témoins d'anciennes croûtes siliceuses d'âges divers ne constitue plus une énigme [6].

Encore convient-il de ne pas s'obstiner à ruser avec les mots : la « surface de l'argile à silex » n'est pas une surface « polygénique », c'est une forme d'aplanissement issue d'une évolution acyclique et à laquelle l'action de l'érosion cryptokarstique a conféré des éléments particuliers d'originalité.

(1) CL. KLEIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6418.

(2) G. DENIZOT, *Les formations continentales de la région orléanaise* (*Thèse*, 1927, p. 125).

(3) A. PASSY : *a. Notice géologique sur le département de l'Eure*, 1832, p. 79; *b. Description géologique et agronomique du département de l'Eure*, 1874, p. 119; *voir* aussi : G. RAMOND, *Cong. Soc. Sav.*, 1896, p. 159-177.

(4) P. BIROT, *Les méthodes de la morphologie*, 1955, p. 101.

(5) CL. KLEIN, *La notion de rythme en morphologie* (Norois), 1960, p. 373-387.

(6) CL. KLEIN : *a. La Brenne et ses abords; essai d'interprétation morphologique* (Norois), 1962, *cf.* p. 260-262; *b. Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2195; *c. C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 67.

(*Institut de Géographie*, 191, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Age relatif et signification de la linéation régionale dans la Montagne Noire (massif du Caroux et ses enveloppes, Hérault).* Note (*) de MM. **Pierre Collomb** et **François Ellenberger**, présentée par M. Jean Orcel.

Depuis plusieurs années (1) nous avons entrepris, dans un périmètre bien défini de la Montagne Noire, le relevé systématique et l'étude statistique des petites structures tectoniques orientées (2). Cette somme d'observations comprend notamment un millier de mesures de linéation, réparties : dans les gneiss et micaschistes de la zone axiale (massif du Caroux), dans les « schistes X » et dans les formations paléozoïques de sa bordure sud (que ces dernières soient réputées autochtones ou charriées).

1. *La linéation principale.* — Le fait essentiel est l'existence dans toutes les roches du domaine considéré, d'une linéation le plus souvent unique, d'orientation ENE-WSW. Elle se traduit sur le terrain par de très petits plis ayant l'aspect de cannelures, ou éventuellement par l'alignement privilégié des paillettes de biotite. La direction de cette *linéation principale* ou *régionale* est statistiquement constante, aux fluctuations aléatoires près, mais non son inclinaison. En première approximation, ce plongement axial très régulier paraît brusquement s'inverser un peu au Nord des thalwegs alignés de l'Orb et du Jaur; il est en moyenne (3) de 17° au N 66°E dans la zone axiale et de 16° au S 70°W dans le Paléozoïque et la majeure partie des « schistes X ». Avec R. D. Schuiling (1960) (4), nous admettons comme très probable un double basculement « en ciseaux »; la carte des linéations exclut cependant qu'un simple plan de faille verticale unique sépare le compartiment à plongement ENE de celui à plongement WSW. La limite entre les deux domaines paraît suivre un tracé anguleux et irrégulier, à l'Est au sein des « schistes X », à l'Ouest dans des micaschistes. Le basculement est, en majeure partie, antérieur à la transgression triasique.

Sur 1 à 2 km de part et d'autre de la limite méridionale d'affleurement des gneiss, la linéation principale s'infléchit en direction vers l'Est-Ouest, de façon graduelle et momentanée. On peut y voir une déformation postérieure à la naissance de la linéation principale, liée à l'achèvement de la montée en dôme des gneiss de la zone axiale. De petits plis ou bandes de torsion transverses ou obliques déforment de plus, très localement, la linéation principale. Dans le périmètre étudié, ils n'ont qu'une importance mineure.

2. *Existence de plis et d'une schistosité antérieurs à la linéation principale.* — En certains points, la linéation principale déforme une linéation antérieure; la chose est assez fréquente dans les « schistes X » au Sud de la voie ferrée Bédarieux-Castres, mais les données géométriques concernant

cette phase de déformation précoce ne peuvent guère être reconstituées. Il n'en est pas de même dans l'exemple suivant :

Dans les gorges de l'Orb, 1200 m au Sud-Est de Vieussan, au « Moulin de Grais », on observe au bord de la route D 14 un repli très visible affectant les griottes, ici dolomitisées, du Dévonien supérieur (*voir* schéma, *fig.* 1). La charnière a un plongement axial faible (L_1) au S35°W; on observe, parallèle au plan axial et sécante à la stratification, une schistosité très nette S_1. Elle est soulignée par de la *séricite*, témoin d'un faible métamorphisme régional contemporain du plissement. Sur ces membranes, on voit à l'œil nu de fines cannelures bien parallèles : elles définissent

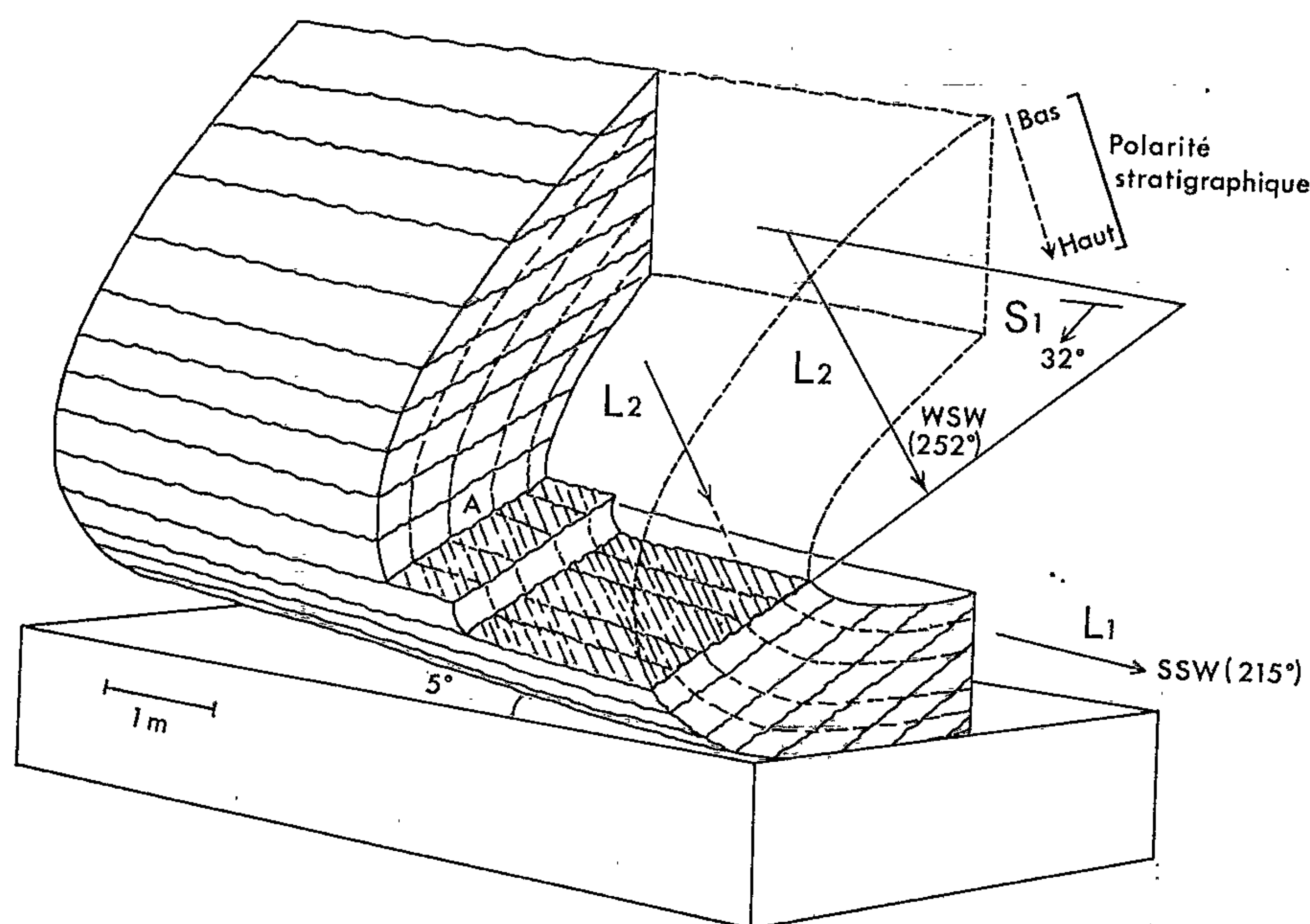


Fig. 1 (*voir* texte).

une linéation L_2 qui se trouve plonger de 25° au S 72°W : elle est donc conforme à la linéation régionale. Il s'agit, comme on le voit au microscope, d'un microplissement (*fig.* 2) très régulier, reprenant la séricite des surfaces de schistosité. Dans cet affleurement, le plissement macroscopique d'axe sensiblement NNE-SSW et la schistosité concomitante, sont nécessairement antérieurs au développement de notre linéation régionale.

Des plis analogues, mais de plus faible amplitude, sont assez fréquents dans les schistes ordoviciens de la rive droite de l'Orb, au-dessous du contact de la nappe de Pardailhan. Ils sont plus rares dans cette dernière, où dominent les petits plis parallèles à la linéation principale.

3. *Néogenèses métamorphiques et déformation; nodules quartzo-sillimanitiques.* — Nous avons antérieurement (¹) fait allusion au mode de croissance de la biotite; dans les « schistes X », les lamelles de la deuxième génération,

non déformées, ont crû obliquement à la séricite déformée. Leur orientation statistique planaire est celle d'une schistosité, à pente généralement raide, qui s'appuie sur la linéation principale WSW-ENE. La croissance des yeux feldspathiques dans les gneiss paraît bien dater en gros de la même époque que l'acquisition de cette linéation régionale, mais a pu commencer dès avant cet épisode de déformation. Elle s'est, au moins localement, prolongée ultérieurement, car certains gros phénoblastes refoulent la trame du gneiss déjà déformé, en déviant la linéation.

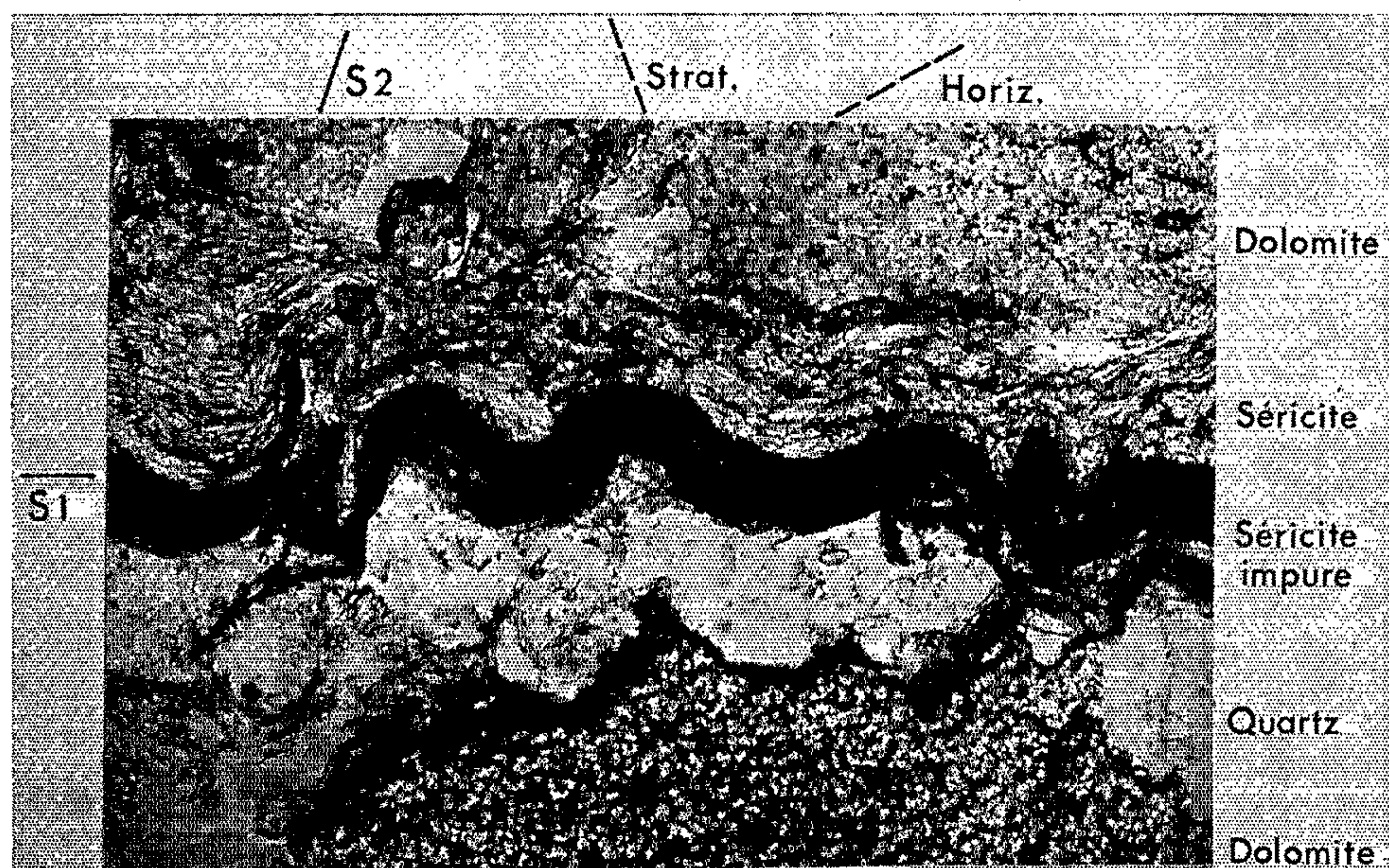


Fig. 2 (G × 135). — Coupe mince taillée face au Sud - Sud-Ouest (en A dans l'affleurement de dolomie figuré ci-dessus), normalement à la linéation L_2 : elle s'exprime à cette échelle par un plissottement tardif des feuillets sériciteux (et quartzeux) antérieurement néoformés dans la schistosité S_1. Noter l'esquisse d'une nouvelle schistosité S_2, qui devient prépondérante dans d'autres affleurements.

Les parties les plus internes (pour le secteur exploré) de la zone axiale, particulièrement au Nord du synclinal de Rosis, montrent des gneiss leucocrates compacts, pauvres en muscovite et à quartz rassemblé. La linéation régionale s'y marque en d'assez nombreux points par la direction d'allongement de nodules en forme d'amandes plus ou moins aplaties (souvent obliquement à la foliation lithologique) qui peuvent, par altération, se détacher de la roche. Ces nodules, déjà entrevus par nos devanciers, [4] peuvent dépasser plusieurs centimètres de long et sont constitués essentiellement de *quartz* et de *sillimanite* en proportion variable, avec parfois un peu de *muscovite* et *d'apatite*. L'observation au microscope des limites du nodule, tantôt nettes, tantôt floues, indique que la sillimanite proviendrait d'une destruction de la biotite existant

ailleurs dans la roche. L'origine de telles structures nous paraît encore assez énigmatique; elles ne sont pas sans rappeler les nodules de certains granites de Norvège (région de Bamble) décrits par W. C. Brogger ([5]), ainsi que ceux décrits par J. Losert ([6]) en Bohême. Peut-être faut-il aussi évoquer à leur propos les micropoudingues de Peyregrand décrits par Raguin et Destombes ([7]) ?

4. *Conclusions*. — L'épisode le plus ancien que nous connaissions avec certitude, dans la longue succession de déformations et de cristallisations ayant abouti à la structure actuelle de la Montagne Noire, a provoqué la formation de plis, notamment NNE-SSW, avec développement d'une schistosité de plan axial, dans l'ensemble des « schistes X » et des unités qui leur sont superposées.

Par la suite, un nouvel épisode de métamorphisme et de déformation se marque par une poussée de biotite et la naissance d'une linéation régionale WSW-ENE bien marquée dans toute la région. Il semble *grosso modo* contemporain des principales cristallisations de minéraux dans la zone axiale, et de l'acquisition de ses mégastructures essentielles.

Plus tard interviennent divers mouvements d'importance secondaire, déplaçant légèrement cette linéation principale.

Quant à la mise en place des nappes ou structures tangentielles à flancs renversés, nous ne pouvons guère déterminer son époque relative ni sa dynamique. Il est toutefois possible que le premier épisode de déformation évoqué ci-dessus lui soit déjà postérieur. En tous cas, on peut affirmer que la linéation régionale, puisqu'elle affecte en même temps toutes les unités structurales, n'a pris naissance qu'après la phase majeure de grande tectonique, en même temps que se développait le métamorphisme à biotite des « schistes X », en liaison avec la migmatisation de la zone axiale. Il en est donc de même de toute schistosité qui s'appuie sur cette linéation : en conséquence, ces schistosités ne sauraient être utilisées sans danger, au moins dans la région qui nous intéresse, pour déduire le sens de cheminement des nappes.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) P. Collomb, F. Ellenberger et Y. Fuchs, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 70.

([2]) Ces recherches sont effectuées dans le cadre de l'École de terrain de Géologie structurale (Orsay) et portent à ce jour sur un périmètre de 180 km² environ, délimité par les méridiens d'Olargues et d'Hérépian et les parallèles Lambert 137 et 148.

([3]) La fluctuation des mesures autour de chacune des moyennes indiquées est telle que les trois quarts environ des mesures tombent à l'intérieur d'un cône de demi-angle au sommet inférieur à 10° et ayant pour axe la direction moyenne.

([4]) R. D. Schuiling, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. sér., 39, n° 91, 1960.

([5]) W. C. Brogger, *Vid. Akad. Skr.*, n° 8, 1933 (1934).

([6]) J. Losert et M. Fišera, in *Guide de la Session de l'A.Z.O.P.R.O. en Tchécoslovaquie*, 1964 (Acad. Sc. Tchécosl.) et renseignements oraux.

([7]) J. P. Destombes et E. Raguin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 28 à 37.

(*Laboratoire de Géologie structurale, Orsay, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Variation directionnelle de l'énergie lumineuse du Soleil réfléchie par la mer.* Note (*) de M. **Pierre Misme**, présentée par M. Jean Coulomb.

On mesure l'énergie solaire (entre 0,2 et 3 μ) réfléchie par la mer dans un plan vertical contenant le Soleil. On applique les formules établies antérieurement pour la réflexion diffuse des ondes de quelques centimètres de longueur d'onde, et l'on en vérifie la validité. On peut alors déduire une caractéristique de l'état de la mer et la valeur de l'albédo au moins dans le domaine des angles de site utilisés.

Des travaux antérieurs [(1), (2), (3)] ont étudié la réflexion diffuse, par des surfaces irrégulières, des ondes électromagnétiques de longueurs supérieures au centimètre. Ces études ont été traitées de façon théorique et expérimentale. Dans ce dernier cas, les surfaces irrégulières ont été la mer et les feuillets atmosphériques. Il était intéressant de vérifier si des résultats comparables pouvaient être obtenus pour des longueurs d'onde lumineuses ou du proche infrarouge, dans des conditions de mesure similaires. On a choisi de prendre le Soleil comme source de lumière et la mer comme surface réfléchissante.

Principe de la mesure. — Le récepteur, fonctionnant comme un radiomètre, était constitué par l'une des cellules de la sonde à bilan radiatif (4) dont la description a déjà été publiée (5). L'organe sensible était limité à une cellule recevant l'énergie lumineuse comprise entre 0,2 et 3 μ. On a pu vérifier qu'à 2 % près aucun effet d'éblouissement n'était à craindre. Pour des raisons qu'on exposera après, l'instrument était muni d'un diaphragme donnant un faisceau de 20° d'ouverture environ.

La mesure proprement dite consistait à déterminer en un point l'énergie reçue de différentes directions du plan vertical passant par le Soleil. Ces directions étaient comprises entre le zénith et 30° sous l'horizon. On a choisi comme lieu d'observation La Turbie (près de Monaco) qui est sur une falaise dominant la mer de 300 m environ. En portant en ordonnée une valeur proportionnelle à l'énergie reçue et en abscisse la direction dans laquelle est faite la mesure on obtient des résultats analogues aux deux courbes de la figure 1 (une vingtaine de courbes similaires ont été obtenues). On remarquera que le maximum d'énergie provenant de la réflexion sur la mer, lorsqu'il existe, n'est jamais symétrique, par rapport à l'origine, de celui représentant le Soleil. Ce maximum est toujours décalé de plusieurs degrés vers l'horizon. Pour l'analyse quantitative du phénomène, et afin d'éliminer les erreurs dues à l'étalonnage, on a préféré étudier le rapport $d\rho_1$, exprimé en pour-cent.

$$d\rho_1 = \frac{\text{énergie réfléchie par la mer dans un angle unité}}{\text{énergie totale mesurée entre 90° et l'horizon}}.$$

Pour des commodités de calcul on a pris comme angle unité un angle de 4°.

L'allure de la courbe de ce rapport en fonction de l'angle de site est très voisine de celle de la partie droite de la figure 1.

Étude théorique. — On a accepté les hypothèses qui avaient permis d'expliquer les phénomènes de réflexion diffuse pour des longueurs d'onde très supérieures : l'énergie reçue est la somme des énergies réfléchies par des miroirs élémentaires dont l'inclinaison par rapport à l'horizontale est quelconque mais au maximum de $\pm \beta_0$. La distribution de ces inclinaisons est supposée uniforme. (Une distribution gaussienne change très peu le résultat.)

Dans ces conditions, l'énergie arrivant au récepteur après réflexion sur la mer, provient d'une surface éclairante limitée par un certain contour C.

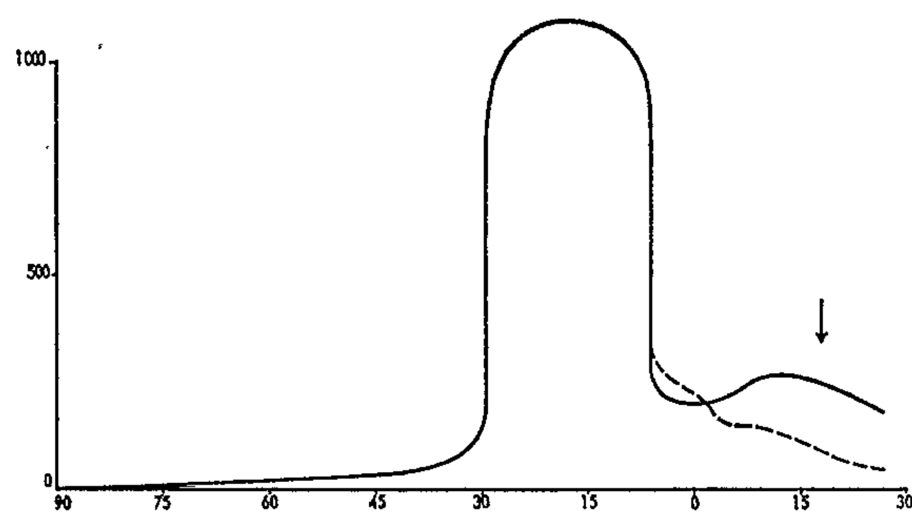


Fig. 1.

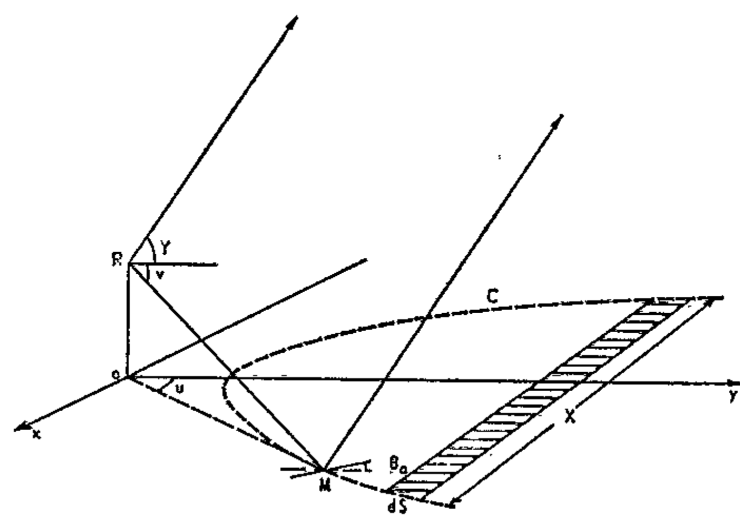


Fig. 2.

Fig. 1. — Abscisses : site de l'observation. O : horizon.
Ordonnées : proportionnelle à l'énergie.
→ point de réflexion spéculaire; —— 7 février 1964; - - - 24 janvier 1964.

Fig. 2. — Notations. La flèche indique la direction du Soleil.

Avec les notations de la figure 2 où le Soleil est dans le plan ROy et R, point de mesure; M, miroir élémentaire; si u est assez petit, cette surface est donnée par l'équation

$$(1) \qquad u^2 = \frac{\beta_0^2 (\sin\varphi + \sin\gamma)^2 - (\cos\varphi - \cos\gamma)^2}{\cos\varphi \cos\gamma},$$

φ et γ sont pris en valeur absolue. Comme le récepteur est au-dessus du niveau de la mer $\varphi \neq 0$.

On montre que pour $\beta_0 > 5/100$ et $\gamma > 10^{\circ}$ le terme correctif qui serait introduit par la rotondité de la Terre est négligeable.

En appelant A le coefficient de réflexion en puissance, c'est-à-dire l'albédo, le calcul montre qu'un élément de surface X dy aura un coefficient de réflexion $d\rho$ dans la direction $d\mathrm{S} \to \mathrm{R}$ de

$$(2) \qquad d\rho = \frac{A}{2\pi\beta_0^2} u \operatorname{cotg} \varphi \, d\varphi,$$

u étant défini par (1).

Dans ce calcul on ne tient compte que de l'énergie émise par le Soleil et réfléchie par la mer. Pour vérifier cette formule, on se limitera à des mesures faites par ciel clair et l'on n'utilisera que les résultats provenant des directions voisines de la zone donnant le maximum d'énergie réfléchie. De plus on supposera que l'albédo A est constant en fonction de φ pour une valeur donnée de γ. Le récepteur doit avoir un angle d'ouverture supérieur à $2u_{\max}$ (cet angle $u_{\max}$ étant défini par le contour C) mais suffisamment petit pour permettre un balayage dans le plan vertical.

Vérifications numériques et applications. — On a calculé $d\rho$ pour $d\varphi = 4^{\circ}$, $A = 1$ et différentes valeurs de β_0 et γ (*fig.* 3). Ces courbes ont la même allure que la partie droite des courbes expérimentales de la

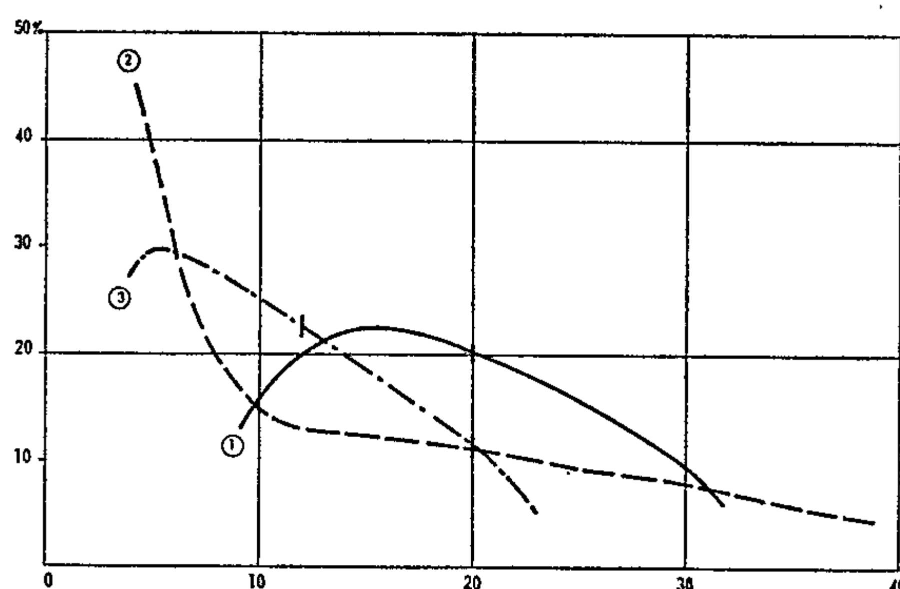


Fig. 3.

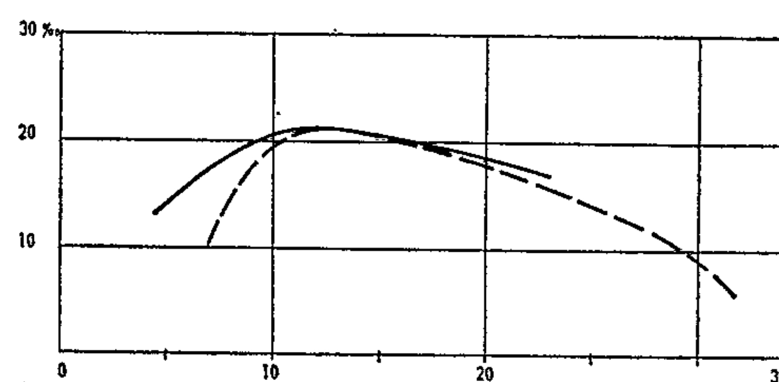


Fig. 4.

Fig. 3. — Différentes valeurs de $d\rho$. Abscisses : sites sous l'horizon en degrés. Ordonnées : $d\rho$
Le trait vertical indique le point de réflexion spéculaire. $A = 1$.
(1) $\beta_0 = 1/10$, $\gamma = 20^{\circ}$; (2) $\beta_0 = 2/10$, $\gamma = 20^{\circ}$; (3) $\beta_0 = 1/10$, $\gamma = 12^{\circ}$.

Fig. 4. — Exemple de vérification.
--- courbe calculée pour $\beta_0 = 1,25/10$;
—— mesure du 22 janvier 1964 à 9 h 15 m T. U. Valeur correspondante, A = 8,7 %.

figure 1. Pour ces dernières cependant, les sites voisins de 0° sont entachés d'erreurs provenant de la méthode de mesure puisque, quand l'axe du récepteur est voisin de l'horizon, on reçoit de l'énergie en provenance du ciel et de la mer. On retrouve en particulier les caractéristiques suivantes :

— Lorsqu'il existe, le maximum d'énergie reçue provient d'un point décalé vers l'horizon de plusieurs degrés par rapport au point théorique de réflexion spéculaire.

— Lorsque ce maximum n'existe pas, la courbe représentant l'énergie réfléchie présente un point d'inflexion peu net pour des sites un peu inférieurs à celui du point de réflexion spéculaire, et croît vers l'horizon. (La valeur théorique est alors probablement trop élevée puisque fonction de cotg φ et que φ est très petit bien que non nul.)

On doit ajouter que la similitude des courbes théoriques et expérimentales tend à confirmer l'hypothèse que l'albédo A est constant en fonction de l'angle de site dans le domaine exploré. On remarquera que β_0 est un paramètre représentatif de l'état de la mer. Des relations précédentes on peut alors déduire une méthode indirecte de mesure de l'état de la mer et de l'albédo A en assimilant les valeurs mesurées $d\rho_1$ et les valeurs calculées $d\rho$. Pour une valeur donnée de γ, soit $d\rho_{1\max}$ le maximum expérimental et $\varphi_{\max}$ le site correspondant. De la relation (2) on tire

$$\frac{d\rho}{A} = f_1(\beta_0, \varphi, \gamma). \tag{3}$$

A son maximum correspond une relation $df_1/d\varphi\,(\beta_0, \varphi_{\max}, \gamma) = 0$. $\varphi_{\max}$ et γ étant mesurés on en tire β_0. (3) permet alors de calculer A en remplaçant $d\rho$ et φ par les valeurs mesurées $d\rho_{1\max}$ et $\varphi_{\max}$. On a donné un exemple de ce calcul sur la figure 4. Les valeurs trouvées sont comprises entre 5 et 10 %. On pourra les rapprocher de celles publiées d'autre part et comprises entre 4 et 13 % (6). On généralise ainsi la validité des hypothèses qui avaient été formulées pour la réflexion diffuse des longueurs d'onde très supérieures. On peut montrer que la dimension des miroirs élémentaires est fonction de la longueur d'onde réfléchie. Si l'on admet une relation entre l'état de la mer et le vent en surface on voit donc la possibilité de mesurer ce dernier à grande distance. Les calculs précédents s'appliquent au « clapot ». Dans le cas de la houle il faudrait donner à β_0 des valeurs différentes suivant la direction de la houle.

Les mesures ont été faites à la Turbie (Alpes-Maritimes) par M. Blachier et les calculs numériques par Mlle Margeridon.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) F. du Castel, P. Misme, J. Voge et A. Spizzichino, *Réflexions partielles dans l'atmosphère et propagation à grande distance*, Éd. de la *Revue d'Optique*, Paris, 1960.

(2) P. Beckmann et A. Spizzichino, *Scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*, Pergamon Press, Londres, 1963, 475 pages.

(3) L. Boithias et A. Spizzichino, *Ann. Télécomm.*, mai-juin 1964, p. 117-120.

(4) Cette sonde a été réalisée dans le cadre de la Convention C. N. E. S., n° 61-FR-052.

(5) P. Girault, *Ann. Télécomm.*, septembre-octobre 1964, p. 197-202.

(6) D. L. Grifhtchenko, Y. E. Novofel'tfev et Ye ter-Markaryantf, *N. A. S. A. Technical Translation*, T. T. F. 330, avril 1965.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Groupe d'Études Radiométéorologiques, 196, rue de Paris, Bagneux, Seine.*)

MYCOLOGIE. — *Recherches sur l'évolution des caractères de la population d'une race de levure de vin du genre* Saccharomyces. Note (*) de M. **Jean Renaud**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'analyse de la population d'une race de levure de vin du genre *Saccharomyces* a révélé des changements assez nombreux survenus au cours de la culture sur moût de bière et dans le cas de la fermentation du moût de raisin.

Cette race de levure a suffi, à elle seule, a créer — par suite des changements en question — un groupe varié comparable à ceux qu'on trouve dans la lie des vins nouveaux.

La nature des phénomènes n'est pas encore complètement définie.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons signalé plusieurs changements mutatifs apparus dans les colonies géantes de diverses levures de vin du genre *Saccharomyces*. Les colonies de 9 races — sur 12 cultivées comparativement — présentaient des secteurs mutants après deux mois de développement. De plus, une des races se distinguait des autres par la précocité des phénomènes de mutation. L'étude de cette Levure a continué à retenir notre attention. Nous avons cherché à connaître les changements qu'elle pouvait subir, éventuellement, dans le cas de la culture sur moût de bière gélosé et dans celui de la fermentation du moût de raison d'origine. Le résultat des observations fait l'objet du présent exposé.

Les recherches ont été faites suivant les méthodes dichotomiques habituelles. De nombreux germes provenant des milieux indiqués ont été isolés sur boîtes de Petri. Ils ont donné naissance, en se multipliant, à des petites colonies se développant séparément. Tous les types présentant des particularités ont été retenus et repiqués séparément sur tubes de moût de bière gélosé. L'étude des cultures résultant de cette sélection nous a d'abord amené à constater une ressemblance des principaux caractères. Finalement la comparaison des colonies géantes, sur moût gélatiné à 10 %, a révélé les changements survenus dans la population.

Changements trouvés à la suite de culture sur moût de bière gélosé. — La culture soumise à l'analyse était âgée de cinq mois. Quelques asques figuraient parmi la population des cellules.

Les éléments prélevés ont été séparés directement sur boîtes de Petri, sans rajeunissement préalable. Après examen d'environ un millier de petites colonies, 61 d'entre elles ont été retenues et repiquées séparément sur moût de bière gélosé.

53 cultures sur 61 ont reproduit exactement ou presque exactement le type de colonie de la race mère. Les différences constatées dans certains

cas concernent le nombre de secteurs mutants. Le tableau ci-dessous donne les détails de la comparaison.

53 colonies du type race mère	17 colonies correspondant exactement au type race mère (avec deux secteurs mutants et parfois un troisième très petit)
	33 autres avec un seul secteur, parfois un deuxième de dimensions réduites et d'apparition tardive
	3 autres sans secteur mutant après 50 jours de développement. La ressemblance porte sur les caractères de l'ornementation

Les huit autres colonies, très différentes par leurs dimensions et les caractères de l'ornementation, témoignent des changements intervenus dans la culture. Trois d'entre elles ont retenu plus particulièrement notre attention. L'une est caractérisée par sa surface plane, lisse et son contour régulier. Son intérêt est de ressembler exactement à la colonie qu'on obtient à partir d'un secteur mutant de la race mère. Cette analogie montre que le phénomène de mutation, apparu sur moût de bière gélatiné sous la forme de secteurs, se produit également sur moût de bière gélosé.

La deuxième colonie est remarquable par les changements qu'elle subit au cours de sa croissance. Au bout d'une dizaine de jours, de nombreux secteurs apparaissent et se développent vigoureusement sur tout son pourtour. La population de ces secteurs ressemble encore à celle du mutant apparu dans la race mère. En définitive le changement mutatif, caractérisé par une colonie géante plane, lisse, de contour régulier, nous paraît très fréquent. De plus, nous avons souvent trouvé dans la lie des vins nouveaux une race de *Saccharomyces* qui lui correspond.

La troisième colonie intéressante, sur les huit trouvées, a la forme d'un clou de petite taille. Cette race ne sporule pas. Sa culture sur moût de bière gélosé se développe très lentement et au bout d'un mois prend une teinte café au lait.

En résumé, cette premièse analyse a mis en évidence huit changements. Cependant, le type de la race mère reste de loin l'élément dominant de la population.

Changements trouvés au départ de la vinification. — De nombreux germes prélevés sur la même culture que précédemment ont été placés pendant quatre jours dans plusieurs tubes de moût de raisin avant de procéder aux isolements. Après examen d'environ un millier de petites colonies séparés sur boîtes de Pétri, 54 ont été retenues et repiquées sur tubes de moût de bière gélosé.

51 cultures sur 54 ont reproduit exactement ou presque exactement le type de colonie de la race mère.

Voici le détail de leur examen :

51 colonies du type race mère	14 colonies avec deux secteurs mutants
	28 avec un seul secteur mutant
	9 sans secteur mutant

Les trois autres sont nettement différentes.

L'une à surface plane, lisse, à contour régulier correspond au changement mutatif dont nous avons déjà parlé.

Une deuxième s'identifie au petit clou déjà signalé. La race ne sporule pas et sa culture sur moût de bière gélosé prend la teinte café au lait.

En résumé cette deuxième analyse a révélé trois changements, le type race mère restant l'élément dominant de la population.

Changements trouvés à la fin de la vinification. — Plusieurs prélèvements provenant toujours de la même souche ont servi à ensemencer un Erlenmeyer rempli aux trois quarts de moût de raisin. L'analyse de la population du dépôt a été faite trois semaines plus tard, après achèvement de la fermentation. Après examen d'environ 1500 petites colonies isolées sur boîtes de Pétri, 62 ont été repiquées séparément sur moût de bière gélosé. 59 des cultures obtenues s'apparentent étroitement au type race mère par l'aspect des colonies géantes.

59 colonies du type race mère { 10 colonies avec deux secteurs mutants ; 35 autres avec un seul secteur mutant ; 14 sans secteur mutant }

Les trois autres sont nettement différentes.

L'une d'elles correspond au petit clou déjà trouvé au cours des précédentes analyses.

Une deuxième ressemble assez à la colonie du mutant apparu dans la race mère. Elle en diffère surtout par sa face interne qui tend à s'enfoncer dans le substratum nourricier par de nombreux crampons.

En résumé trois changements ont été trouvés dans la population du dépôt. Le type race mère reste l'élément dominant de la population. Mais on sait qu'il se présente avec ou sans secteurs mutants et, à ce point de vue, il est intéressant de comparer les derniers résultats à ceux de la première analyse. On peut alors remarquer que le nombre des colonies à deux secteurs mutants est moins élevé; inversement celui des colonies sans secteur est devenu plus important. Dans les conditions de vinification, le phénomène de la mutation semble donc moins fréquent.

Conclusions. — En définitive, en se développant sur moût de bière gélosé ainsi que dans le moût de raisin, cette race de levure a subi des changements assez nombreux.

L'un d'eux s'identifie au changement mutatif obtenu auparavant par culture en colonie géante sur moût gélatiné.

La plupart des autres résultent vraisemblablement du phénomène de ségrégation, mais cette question reste à vérifier par l'étude de cultures issues d'ascospores uniques.

Cependant la mise en évidence de changements, quelle que soit leur nature nous renseigne déjà sur le problème de l'origine des races de *Saccharomyces* existant dans la lie des vins nouveaux :

Les races en question ne sont probablement pas toutes apportées par la vendange. L'ensemencement spontané du moût apparaît plutôt comme le fait d'un petit nombre. Dans le cas de cette étude, une seule race a suffi pour créer — par suite des changements intervenus — un groupe varié comparable à tous ceux que nous avons isolés de différents vins, au cours de recherches antérieures (²).

(*) Séance du 28 juin 1965.
(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3321.
(²) *Les levures des vins du val de Loire* (*Thèse Doc. Sc.*, Paris, 1941).

(*Saint-Andelain, Nièvre.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différenciation saisonnière du xylène du* Robinia pseudo-acacia. *Cellules vasculaires et périvasculaires.* Note (*) de

Mme **Yvette Czaninski**, présentée par M. Roger Buvat.

L'évolution des éléments de vaisseaux secondaires se caractérise par une croissance diamétrale rapide et une lignification pendant lesquelles le chondriome très abondant présente surtout des éléments courts; l'effondrement des parois transversales a lieu à la fin de la différenciation. Durant cette période, certaines cellules périvasculaires acquièrent des caractères cytologiques semblables à ceux des cellules compagnes des tubes criblés.

La différenciation des éléments de vaisseaux primaires a été l'objet de plusieurs études [Esau ([7]), Salmon ([8]), etc.] dont certaines, très récentes, ont été effectuées à l'aide du microscope électronique [Buvat ([1]), ([2]), ([3]); Cronshaw et Bouck ([4]), etc.]. Dans cette Note, nous envisagerons la formation des éléments vasculaires secondaires qui se différencient à partir des cellules dérivées des initiales cambiales fusiformes.

Au printemps, sur les coupes longitudinales, les cellules mères des vaisseaux (*fig.* 1, *c. v.*) se distinguent très tôt des cellules parenchymateuses voisines (*fig.* 1, *c. p.*) : leur cytoplasme, assez sidérophile, renferme de nombreuses petites vacuoles; leur chondriome est essentiellement formé de mitochondries isolées et de bâtonnets; on observe de petits corpuscules gris, parfois vésiculisés, semblables à des plastes; le volume du nucléole s'accroît. A ce stade, dans les cellules parenchymateuses, les mitochondries s'associent en chaînes plus ou moins flexueuses, les corpuscules sont rares, les vacuoles, plus volumineuses, se discernent moins facilement dans un cytoplasme clair ([6]).

Dans une seconde étape de la différenciation des éléments vasculaires (*fig.* 2), le noyau grossit et prend un aspect amiboïde caractéristique, le volume du nucléole continue à s'accroître; le chondriome est court, les vacuoles ne subissent pas de modifications visibles.

Puis les cellules mères des vaisseaux s'élargissent très rapidement; le chondriome reste formé de grains et de bâtonnets, on ne distingue plus les vacuoles après la fixation utilisée (Regaud).

Pendant cette période d'élargissement, avant le dépôt des ornementations de lignine, des cellules périvasculaires, analogues aux cellules compagnes des tubes criblés, se différencient (*fig.* 3, *c. p. v.*). Morphologiquement et cytologiquement, elles se distinguent très facilement des cellules parenchymateuses banales. Ces cellules, contiguës aux vaisseaux, se cloisonnent transversalement : la hauteur finale des cellules filles n'atteint plus que 20 à 30 μ; elles sont étroites, aplaties contre les vaisseaux. Leur cytoplasme dense, sidérophile, est plus riche en RNA que celui des cellules parenchymateuses voisines; il contient un chondriome abondant dans lequel les éléments ponctiformes dominent, ainsi que quelques plastes

Fragments de celules de Robinier. Coupes effectuées par congélation, après fixation. *ch.*, chondrioconte; *c. a.*, cellule différenciée l'année précédente; *c. j.*, cellule différenciée cette année; *c. p.*, cellule parenchymateuse; *c. pv.*, cellule périvasculaire; *c. v.*, cellule vasculaire; *f.*, section d'une fibre; *g. c.*, grains de chromatine; *l. m.*, lamelle moyenne pectique; *m.*, mitochondrie; *n. p.*, noyau d'une cellule parenchymateuse; *n. v.*, noyau d'un élément vasculaire; *ox.*, cristal d'oxalate de calcium; *p.*, plaste.

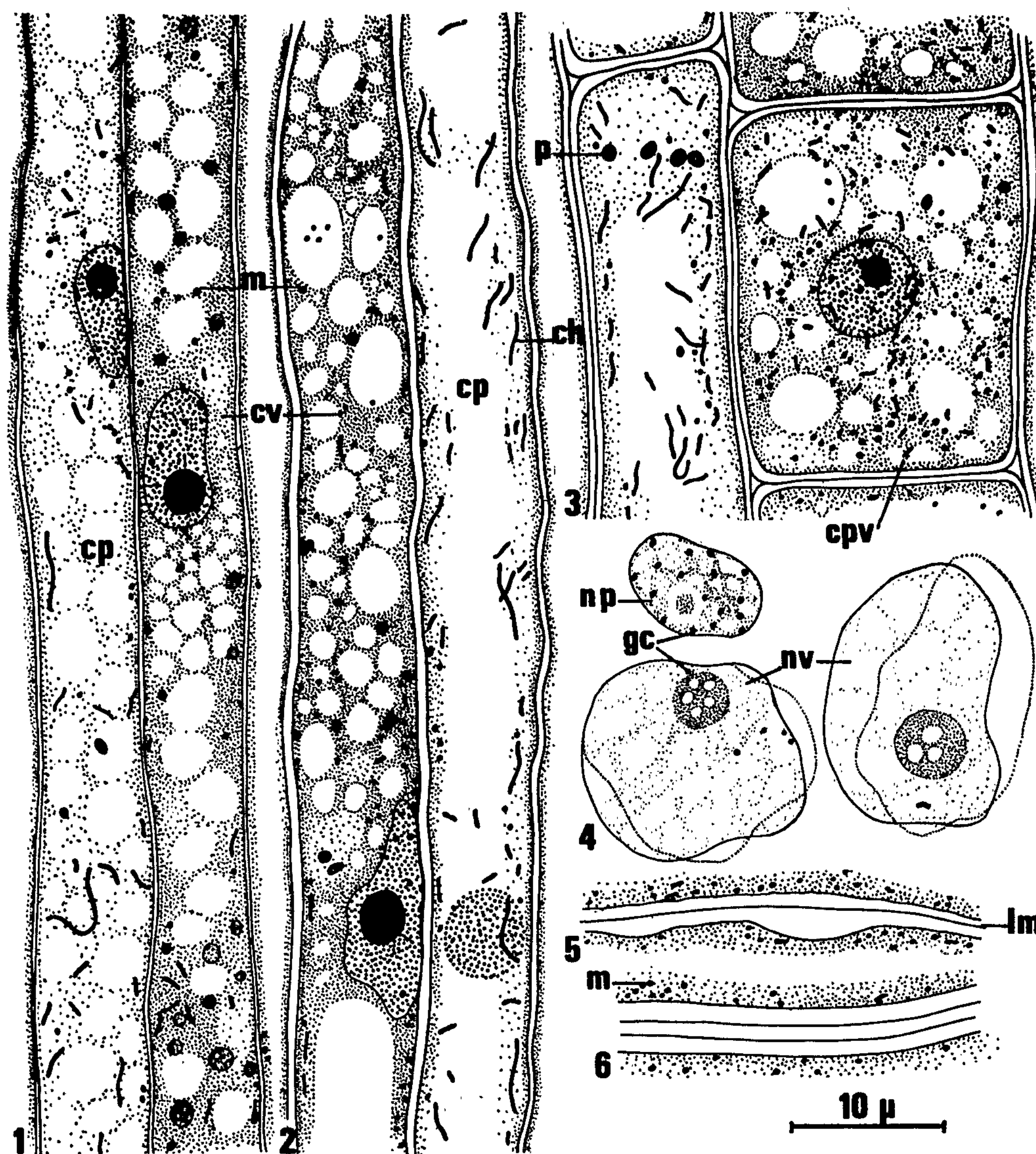


Fig. 1 à 6.

Fig. 1 à 3. — Regaud-hématoxyline. — Fig. 1 : 13 avril 1964. Très jeune cellule mère d'un vaisseau : cytoplasme dense, petites vacuoles, chondriome court. — Fig. 2 : 13 avril 1964. Seconde étape de la différenciation : le noyau s'hypertrophie et devient amiboïde. — Fig. 3 : 13 avril 1964. Cellule périvasculaire différenciée vue selon son plus grand diamètre; chondriome très court.

Fig. 4. — Navachine-Feulgen. 11 mai 1964. Noyaux amiboïdes très hypertrophiés avec un énorme nucléole vésiculeux. Le trait pointillé montre le noyau selon une autre mise au point.

Fig. 5. — Formol-calcium-Baker. 26 avril 1965. Paroi terminale formée de deux plages claires.

Fig. 6. — Regaud-hématoxyline-rouge de ruthénium. 22 avril 1963. Paroi terminale : la lamelle moyenne s'est hydratée.

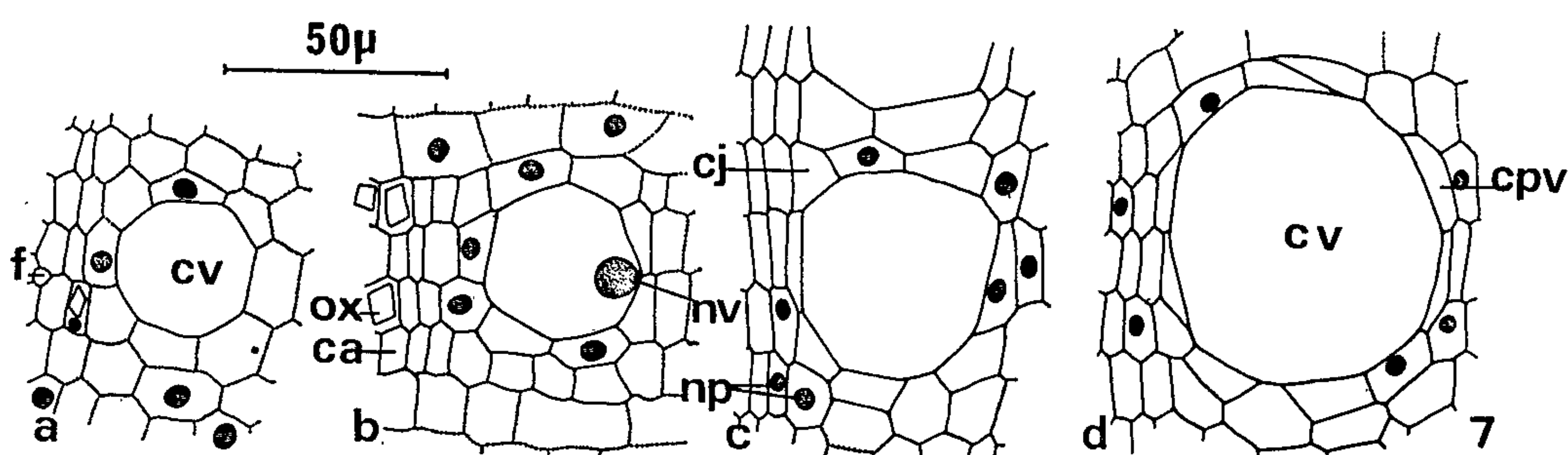


Fig. 7. — 13 avril 1964. Coupes transversales dans le xylème récent. Les parois dessinées en traits pleins sont lignifiées, celles en traits pointillés sont encore cellulosiques. Les cellules sont plus ou moins perturbées par l'élargissement des vaisseaux, néanmoins on peut suivre les rangées cellulaires de part et d'autre des éléments vasculaires, où certaines cellules de ces rangées évoluent en cellules denses.

et de très nombreuses petites vacuoles sphériques. A la fin de la différenciation, le chondriome sera granuleux; les plastes, très rares, ne seront jamais amylifères ([5]).

Ces cellules proviennent de cellules du parenchyme vertical et non de la division d'un élément conducteur, contrairement à ce qui se produit dans les tubes criblés. Sur les figures 7 (*a*, *b*, *c*, *d*), chaque file cellulaire provient d'une initiale cambiale. La différenciation des éléments vasculaires induit la spécialisation de certaines cellules qui leur sont contiguës. Elles acquièrent des caractères cytologiques et cytochimiques semblables à ceux des cellules compagnes des tubes criblés. On peut supposer qu'elles possèdent aussi des propriétés physiologiques analogues.

Après la phase d'élargissement du futur élément de vaisseau, commence sa lignification. Pendant cette période, dans une mince couche de cytoplasme pariétal, on observe un chondriome abondant constitué de quelques chondriocontes courts et de mitochondries isolées ou, quelquefois, groupées par deux : ces éléments sont très nombreux entre les dépôts de lignine des ornementations secondaires; les plastes qui existaient grossissent, se vésiculisent et dégénèrent; la partie centrale de la cellule est occupée par une volumineuse vacuole. Le noyau, situé dans le cytoplasme pariétal, est hypertrophié, amiboïde, vacuolisé (*fig.* 4); il est pourvu d'un énorme nucléole qui peut renfermer une ou plusieurs vésicules claires; la chromatine devient de moins en moins colorable, la dégénérescence nucléaire se fait par gonflement et déchromatinisation.

Les parois terminales des éléments de vaisseaux *persistent jusqu'à la fin de la différenciation des parois latérales.* Pendant l'accroissement du diamètre du futur vaisseau, leur surface augmente considérablement, elles ont les caractères des parois pecto-cellulosiques. Après cette croissance, un épaississement annulaire de lignine se dépose sur leur pourtour, tandis que la partie centrale, qui s'effondrera ultérieurement, est en général formée de deux plages claires séparées par une membrane pectique. Ces deux zones claires peuvent porter des excroissances (*fig.* 5); la surface du cytoplasme appliqué contre ces plages est en conséquence accidentée ([3]). Dans un autre stade, la paroi transversale est formée de trois couches (*fig.* 6). Après l'effondrement des parois transversales, les cellules communiquent par une perforation circulaire unique; les constituants cytoplasmiques restants, en particulier quelques mitochondries qui sont parmi les dernières structures subsistantes, achèvent de dégénérer.

En conclusion, la différenciation saisonnière des éléments vasculaires secondaires du Robinier est caractérisée par les faits suivants :

— très tôt, le noyau s'hypertrophie, prend un aspect amiboïde et acquiert un énorme nucléole tandis que le chondriome ne s'allonge guère dans ces cellules;

— après une croissance diamétrale très rapide du jeune vaisseau, la lignification commence;

— les parois transversales persistent jusqu'à la fin de la différenciation vasculaire;

— des mitochondries subsistent jusqu'aux dernières étapes de l'évolution du vaisseau; elles dégénèrent après l'effondrement des parois terminales;

— pendant cette évolution, les cellules périvasculaires d'origine parenchymateuse se différencient : elles possèderont des caractères cytologiques analogues à ceux des cellules compagnes des tubes criblés.

L'étude de ces structures doit être poursuivie au moyen du microscope électronique, mais les résultats précédents devaient être obtenus avant d'aborder de telles recherches infrastructurales.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) R. Buvat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5243.
([2]) R. Buvat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5511.
([3]) R. Buvat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6210.
([4]) James Cronshaw Ph. D. et G. Benjamin Bouck Ph. D., *J. Cell. Biol.*, 24, n° 3, 1965, p. 415.
([5]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 679.
([6]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 639.
([7]) K. Esau et W. B. Hewitt, *Hilgardia*, 13, 1940, p. 229.
([8]) J. Salmon, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 606.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les variations topographiques, le long de la pousse, entre les deux constituants d'une chimère chlorophyllienne sectoriale ou méricline, chez l'Œillet* (Dianthus caryophyllus *L.*)*; essai d'interprétation ontogénique.* Note (*) de MM. **François Bugnon**, **Hubert Dulieu** et Mlle **Josette Gaufillier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

D'importantes modifications interviennent dans la répartition des deux constituants d'une chimère chlorophyllienne de type sectorial, le long d'une tige feuillée; une interprétation ontogénique est proposée pour en rendre compte : le territoire apical fournirait régulièrement des cellules à la zone périphérique d'initiation foliaire.

Nombreux sont les travaux qui, par l'analyse des chimères, ont abordé l'interprétation de la structure et du fonctionnement des méristèmes terminaux des tiges; les rapports entre couches superficielles et profondes, la participation de ces couches à la genèse appendiculaire ont été plus spécialement recherchés par ce moyen. Mais il ne semble pas qu'on ait pensé à utiliser l'existence de variations dans la répartition topographique entre les deux constituants d'une chimère sectoriale ou méricline, le long d'une pousse, pour obtenir des renseignements sur les déplacements et les transformations cellulaires dans le méristème générateur.

On sait que de vives controverses opposent encore les auteurs quant à l'origine des cellules qui régénèrent la zone d'initiation, après constitution d'une feuille : déplacement basipète à partir d'un groupe apical permanent, pour les tenants de la conception classique; ou, pour les élèves de Buvat [1], déplacement typiquement acropète à partir d'un anneau initial périphérique, avec en plus, mais accessoirement ou dans certains cas particuliers seulement, déplacement basipète à partir de la zone axiale. Les premières observations que nous présentons ici permettent d'apporter de nouveaux documents pour la solution du problème.

L'Œillet cultivé a été choisi comme matériel expérimental; les plants sont issus de graines traitées par trempage pendant 24 h dans une solution de méthane-sulfonate d'éthyle (3 g/l) [2]. Une notable proportion d'entre eux présentent des mutations, plus particulièrement sous forme de déficiences chlorophylliennes; des chimères s'édifient, périclines, mériclines ou en apparence sectoriales. Les exemples décrits ici concernent les deux dernières catégories, réalisées sur des pousses latérales d'ordre N + 1, N + 2, etc.; ces pousses se sont donc formées à partir d'un matériel cellulaire mixte, normal et déficient, préalablement apparu. A part l'organisation en chimère chlorophyllienne, chaque pousse a exactement l'aspect d'une pousse normale.

Les figures 1 à 5 précisent quelques-unes des nombreuses dispositions observées. On constate que lorsqu'une pousse a commencé son évolution sous forme d'une chimère sectoriale en apparence (1 à 3) ou méricline (4 à 5), la répartition des deux constituants subit très habituellement des *variations* dans l'importance relative de chaque secteur : *élargissement brusque*

(ex. : *fig.* 4) ou progressif de l'un d'eux aux dépens de l'autre, *remplacement total* de l'un par l'autre. Les variations intéressent aussi bien la partie *végétative* de la pousse (*fig.* 1, 4 et 5 par exemple) que la partie « inflorescentielle » et sont identiques, qu'il s'agisse de chimères sectoriales *ou* mériclines. La figure 3 indique en outre un cas très particulier, rarement observé : l'apparition d'un large secteur déficient (feuilles 5, en haut du diagramme), à l'intérieur d'un secteur normal, alors qu'il persiste temporairement un petit secteur normal *de chaque côté* du secteur intrusif.

Comment ces variations ont-elles pu être engendrées dans la zone d'initiation foliaire du point végétatif ? Parmi les diverses interprétations

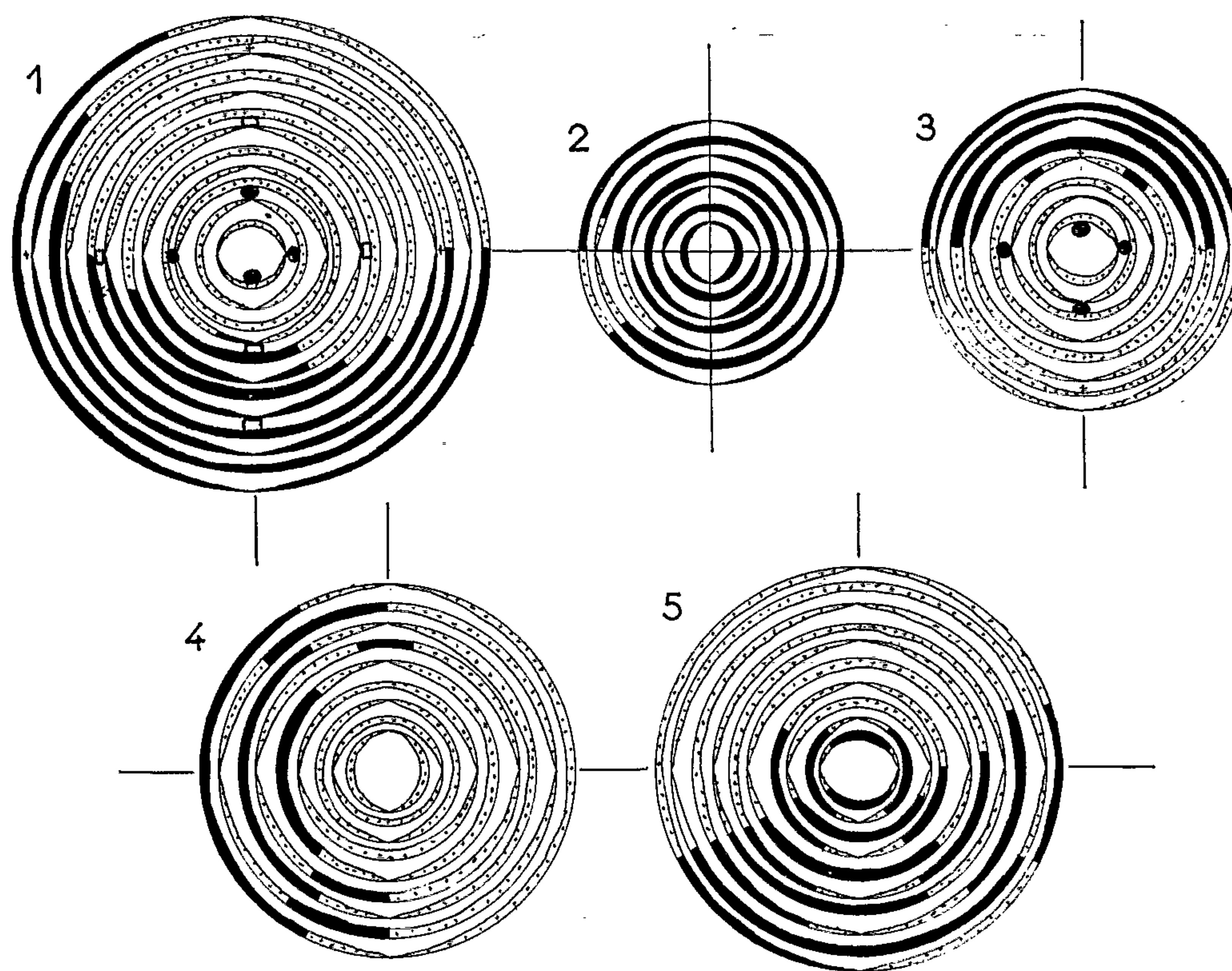


Fig. 1 à 5. — Diagrammes indiquant la répartition apparente des tissus chlorophylliens normaux (en noir) et déficients (en pointillé) sur les paires foliaires successives de tiges d'Œillet.

Fig. 1. : Chimère d'apparence sectoriale, avec généralisation progressive du secteur déficient; les rectangles blancs et les cercles hachurés indiquent respectivement les bourgeons axillaires végétatifs et inflorescentiels. La majeure partie de la variation s'est produite dans la portion végétative de la pousse. — Fig. 2 : Généralisation du secteur normal. — Fig. 3 : Généralisation brusque du secteur déficient, juste au-dessous de l'inflorescence. — Fig. 4 : Chimère méricline avec généralisation du secteur déficient. — Fig. 5 : Chimère méricline se transformant en chimère péricline par généralisation du secteur qui comporte des éléments normaux. Les figures 2, 4 et 5 correspondent à la seule partie végétative inférieure de la tige considérée.

possibles (ex. : rythme des mitoses différent pour les deux catégories cellulaires, régénération latérale, intrusion d'une couche superficielle dans une autre, etc.), une seule est satisfaisante pour rendre compte à la fois de *toutes* les particularités précitées : il y a d'abord bien peu de chances pour qu'il existe de véritables cellules initiales permanentes dans la zone axiale, car, si elles existaient, elles devraient être une cause de constance de rapports entre les deux constituants. Ensuite, il ne saurait exister seulement une autoperpétuation des cellules périphériques, fournissant le matériel cellulaire d'une initiation à la suivante, ce qui serait également une cause de maintien de rapports définis entre les deux constituants. *Dans la zone axiale, comprenant des cellules des deux catégories, il doit y avoir des cloisonnements anticlines diversement orientés, qui permettent une variation dans la répartition des cellules normales et déficientes, et qui en même temps élargissent la zone; en fonction de cet élargissement, de nouvelles cellules de la zone axiale seront alors régulièrement incorporées à la zone périphérique d'initiation;* suivant leur nature, déficiente ou non, les territoires qui en dériveront dans la plante adulte seront modifiés ou non.

Les pousses en chimères étant construites en tous points comme les pousses normales, l'interprétation ci-dessus doit pouvoir être étendue au cas du méristème terminal normal de la tige d'Œillet; elle rejoint ce qu'on peut tirer des expériences de marquage de Loiseau [3] sur les points végétatifs de l'*Impatiens roylei*. Nous supposons, à titre d'hypothèse de travail, qu'elle exprime le fonctionnement apical chez beaucoup d'Angiospermes à phyllotaxie opposée-décussée; elle se distingue alors des interprétations classiques par le fait qu'elle ne fait pas intervenir la notion de cellules initiales axiales, permanentes; elle se distingue aussi de l'interprétation de Buvat et de ses élèves par le fait que l'incorporation basipète de cellules de la zone apicale à la zone d'initiation foliaire est considérée ici comme un phénomène normal et constant pendant la phase végétative en particulier. Dans une prochaine publication, nous chercherons à la confirmer et à la préciser par d'autres modes d'investigation.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Une mise au point détaillée sur ces controverses se trouve en particulier dans : A. Nougarède, *Organisation et fonctionnement du méristème apical des végétaux vasculaires* (*Travaux dédiés à Lucien Plantefol*, Paris, 1965, p. 171-340).

(2) Toutes ces opérations ont été effectuées au Laboratoire des Mutations (M. Dommergues, Directeur), I. N. R. A., Bretenière, Côte-d'Or.

(3) J. Loiseau, *Bull. Soc. bot. France*, Mémoires, 1962, p. 14-23.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Dijon* et *Station de Recherches de l'I. N. R. A., Bretenière, Côte-d'Or.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition des enzymes par les tannins des feuilles de* Quercus Sessilis *Ehrh. La levée d'inhibition.* Note (*) de M. **Alain Boudet**, présentée par M. Roger Gautheret.

Différents composés sont susceptibles de déplacer le tannin de la combinaison qu'il forme avec l'enzyme. La polyvinylpyrrolidone offre les meilleures possibilités. L'intervention de ce polymère entraîne la récupération totale de l'activité dans le cas de l'inhibition des enzymes purifiées, son utilisation a permis la mise en évidence ou l'augmentation des activités enzymatiques chez le Chêne.

Au cours de travaux antérieurs ([1]) les caractéristiques de l'inhibition des enzymes par les tannins des feuilles de Chêne ont été précisées. Je me propose dans cette Note d'étudier la suppression de l'effet inhibiteur.

Il est reconnu que la combinaison tannins-protéine peut être dissociée au cours de traitements par des solvants organiques aqueux, des solutions concentrées d'urée, ou à la suite de la mise en suspension du complexe dans des tampons de pH basiques. Lors de la régénération des activités enzymatiques, il convient cependant de n'apporter aucune cause susceptible de dénaturer l'enzyme et de ne faire intervenir aucun facteur capable de perturber son activité. Un certain nombre de substances dont le mode d'action est identique ont été utilisées avec succès [([2]) ([3])]. Il s'agit d'agents chimiques pouvant précipiter les tannins et les déplacer de leur combinaison avec l'enzyme (on conviendra d'appeler « protecteurs » de tels composés). La formation du nouveau complexe dépendra alors de la concentration en protecteur et de son affinité pour les tannins. J'ai ainsi mesuré l'affinité des protecteurs les plus couramment cités dans la littérature vis-à-vis des tannins des feuilles de Chêne. Le protocole expérimental est le suivant :

A 0,5 ml d'une solution aqueuse de tannins à 1 % on ajoute un même volume de solution de protecteur à 1 % dans l'eau. Le milieu est tamponné par addition de 1 ml de tampon phosphate de pH 5. Après 30 mn de contact on centrifuge 5 mn à 10 000 g puis sur 1 ml du surnageant dilué de façon convenable on dose les tannins en solution selon la méthode colorimétrique de Mejbaum-Katzenellenbogen.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Protecteur.	Tannins fixés (%).	Protecteur.	Tannins fixés (%).
Peptone	16	Gélatine	64
Albumine	28	PVP 30 (*)	84
Poudre de peau	44	PVP 90 (*)	86

(*) Polyvinylpyrrolidone de poids moléculaires différents (PVP 30 : PM = 40 000; PVP 90 : PM = 360 000).

Si l'on détermine l'intensité de la fixation en fonction de la concentration en ions H^+ on constate que, dans chaque cas, le taux de combinaison plus important aux pH acides diminue vers les pH neutre puis basiques.

La polyvinylpyrrolidone qui présente la meilleure affinité offre en outre un certain nombre d'avantages :

— sa nature chimique la rend peu capable d'interférer dans les réactions enzymatiques;

— le choix de différents types de PVP de poids moléculaires variables mais bien définis (10 000 à 360 000) pourra permettre des séparations par filtration moléculaire lors de la purification des enzymes.

Ce polymère a donc été retenu pour les expériences de levée d'inhibition. J'ai d'abord essayé de montrer l'efficacité du PVP dans le cas des enzymes purifiées — β-amylase, peroxydase ([5]) — totalement inhibées

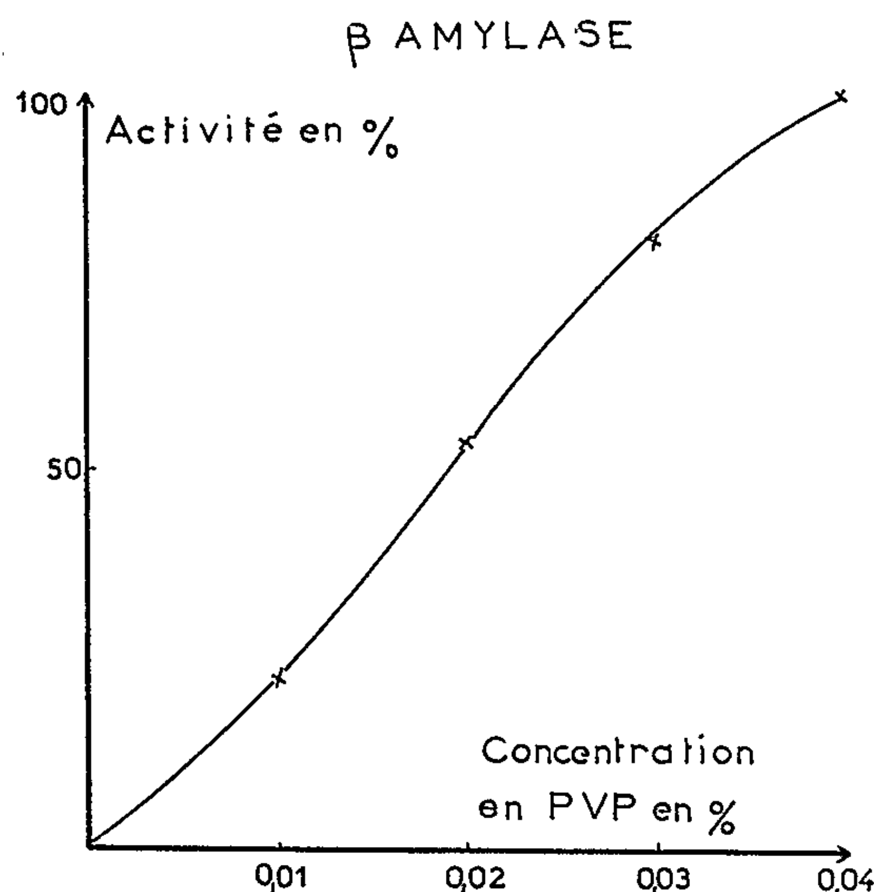


Fig. 1.

par les tannins. Les déterminations d'activité ont été effectuées pour la β-amylase en dosant colorimétriquement les groupements réducteurs apparus par réaction à l'acide 3.5-dinitrosalicylique ([1]), pour la peroxydase en suivant la formation du composé pourpre produit d'oxydation de la mésidine (2.4.6-triméthylaniline) en présence de H_2O_2 ([4]).

Le protecteur peut être ajouté au complexe enzyme-tannins isolé par centrifugation (β-amylase, *fig.* 1) ou à l'ensemble du milieu (peroxydase, *fig.* 2); dans ce dernier cas la quantité de PVP nécessaire est bien supérieure, la plus grande partie se combinant aux tannins à l'état libre. Après 30 mn de contact on centrifuge et l'on mesure l'activité de l'enzyme en solution. On constate que l'addition de polyvinylpyrrolidone détermine la suppression de tout effet inhibiteur.

Si l'inhibition est irréversible au sens de l'enzymologie, la réaction enzyme-tannins est réversible et l'accroissement de l'activité en fonc-

tion de la concentration en protecteur montre bien le déplacement progressif de la combinaison. L'enzyme qui n'a pas subi de dénaturation retrouve toutes ses potentialités.

La connaissance de ces propriétés présente une grande importance pour l'étude des processus enzymatiques chez le Chêne et les végétaux riches en tannins en général. En effet, lors des essais de mise en évidence, la préparation de suspensions végétales entraîne le mélange des éléments constitutifs des cellules et l'inhibiteur mis au contact des enzymes peut les inactiver. En tenant compte des résultats obtenus, j'ai recherché l'amylase et la peroxydase dans les feuilles de Chêne.

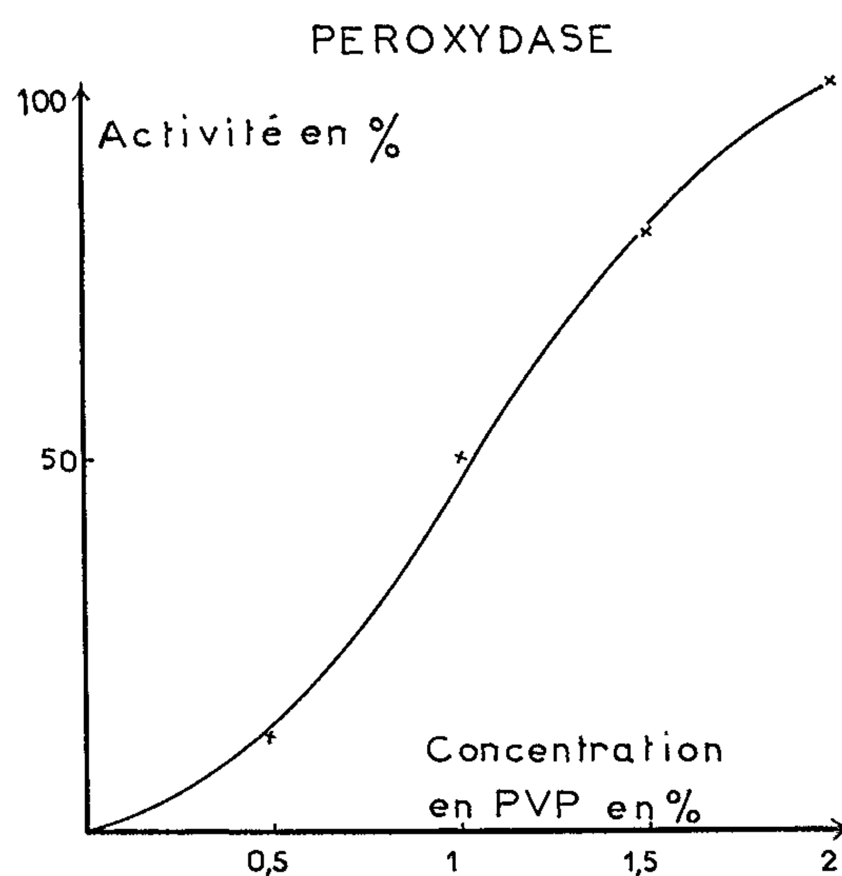


Fig. 2.

Le matériel végétal est constitué par des feuilles prélevées sur des plantules de *Quercus Sessilis* âgées de deux mois environ, cultivées en serre sur vermiculite et arrosées quotidiennement d'eau distillée. L'activité des enzymes a été mesurée en utilisant les méthodes déjà décrites; de plus, les produits de réaction de l'amylase ont été caractérisés par chromatographie en couche mince. J'ai d'abord recherché les enzymes selon les techniques classiques, sur des poudres végétales ou des macérations préparées à partir de végétal frais. Il m'a été ainsi impossible, même pour des temps d'action importants, de déceler la moindre activité amylasique; en revanche, la présence de peroxydase a pu être démontrée. J'ai ensuite envisagé l'étude des propriétés enzymatiques des feuilles de Chêne en présence de polyvinylpyrrolidone.

Activité amylasique. — On broie au Potter le matériel végétal frais dans le tampon acétate de Walpole de pH 5, on centrifuge, on élimine le surnageant qui contient la majeure partie des tannins à l'état libre et

on homogénéise le culot dans une solution de PVP à pH 5; cette dernière suspension est utilisée comme source d'enzyme. Dans ces conditions la chromatographie et le dosage des groupements réducteurs indiquent une nette activité amylasique. Cette activité augmente avec la concentration en PVP du milieu jusqu'à un maximum pour lequel l'enzyme est totalement en solution. Comme dans le cas des enzymes purifiées le protecteur libère le catalyseur de sa combinaison avec les tannins et rétablit son activité. Pour des concentrations en protecteur identiques, j'ai pu constater l'influence de divers facteurs sur le taux de récupération de l'activité. Ainsi une première homogénéisation à un pH légèrement basique, l'utilisation de matériel végétal frais, constituent des éléments favorables.

Activité peroxydasique. — En raison du comportement particulier de chaque enzyme et de leur sensibilité différente à l'action des tannins, il est difficile d'adopter un protocole général pour la préparation des extraits enzymatiques. Dans le cas de la peroxydase on homogénéise une poudre acétonique obtenue à partir de végétal frais dans une solution de PVP au pH de la réaction (4,9). J'ai ainsi pu montrer que l'enzyme déjà mise en évidence sans protecteur présente une activité double pour des concentrations convenables en polyvinylpyrrolidone; une fraction du biocatalyseur était donc initialement inactivée.

L'étude chez le Chêne de ces deux processus enzymatiques apporte la démonstration du rôle inhibiteur joué par les tannins lors de la mise en évidence des enzymes *in vitro*. L'inhibition peut être totale comme dans le cas de l'amylase ou seulement partielle ce qui a été constaté pour la peroxydase; les protéines enzymatiques réagissent donc différemment à l'action des tannins.

L'intervention de la polyvinylpyrrolidone permet la mise en évidence des enzymes ou l'augmentation de leur activité et conduit à une juste appréciation des propriétés enzymatiques du végétal.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) P. Gadal et A. Boudet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4252.

(2) W. L. Porter, J. H. Schwartz, T. A. Bell et J. L. Etchells, *J. Food Science*, 26, 1961, p. 600.

(3) A. C. Hulme et J. D. Jones, in *Enzyme Chemistry of Phenolic Compounds*, p. 97.

(4) K. G. Paul et Y. Avidor, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 649.

(5) Produits N. B. C. (enzymes purifiées mais non cristallisées).

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Température optimale de germination des graines de Vigne.* Note (*) de M. **Jean Balthazard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La température à laquelle sont mises à germer les graines de Vigne, influence considérablement le pourcentage de germination. Les températures optimales, caractéristiques de l'espèce, sont comprises entre 27°C (type *Solonis*) et 30°C (type *Vinifera*).

Parmi les facteurs susceptibles d'influencer la germination des graines de Vigne, celui de la température ne semble pas encore avoir suscité d'expérimentation spécifique. Divers travaux récents consacrés à d'autres problèmes intéressant la germination des pépins de Vigne, contiennent cependant dans la description des techniques employées, des indications sur la température de germination : Rives [2] fait germer ses graines en serre chauffée entre 15 et 30°C; Constantinesco et Negreanu [1] travaillant également en serre, précisent que la température est de 28 à 30°C. A Colmar, nous avons continué les essais de germination que notre collègue Julliard avait commencés en 1961. La germination se fait en étuve réglée à 30°C. Cette température avait été choisie « au jugé ». A la lecture du travail de Sechet [3] réalisé à une température de 25 à 27°C, nous avons été frappé par les longues durées de germination comparées à celles que nous obtenions à 30°C. Ce fait nous a incité à entreprendre des essais sur la température optimale de germination des graines de Vigne.

Tableau I.

Influence de la température sur la germination des graines de Vigne.

	Matériel végétal.			Germination (%).							
Date.	Espèce.	Variété.	Nombre.	13°.	20°.	25°.	27°,5.	30°.	32°,5.	35°.	37°,5.
5 déc. 1964...	*V. vinifera*	Chasselas	1×100	–	1	–	–	24	–	–	–
24 » » ...	*V. vinifera*	Chasselas	4×100	–	–	–	–	19	–	–	1
	Solonis-Riparia	1616 Coud.	2×100	–	–	–	–	88	–	–	59
14 janv. 1965...	(*Riparia-Arizonica*)	Solonis	1×100	–	–	–	85	76	–	–	–
13 avril » ...	*V. amurensis*	–	2×100	–	1	7	–	20	–	1	–
	Vinifera-Rupestris	1202 Coud.	2×100	–	19	48	–	45	–	6	–
	V. vinifera	Chasselas	4×100	–	2	25	–	47	–	9	–
	(*Riparia-Arizonica*)	Solonis	2×100	–	59	90	–	96	–	69	–
	Berlandieri-Riparia	503 Barr	1×100	–	51	90	–	96	–	86	–
	Zea mays	I. N. R. A. 258	2× 50	82	84	80	–	71	–	66	–
19 mai 1965...	*V. vinifera*	Chasselas	6×500	–	–	–	10	24	2	–	–

Résultats préliminaires. — Ils figurent au tableau I. Ils ont été obtenus en boîtes de Pétri, soit par la méthode « papier filtre », soit par la méthode « sciure de bois » décrites ci-après.

Essai principal du 13 *avril* 1965. — Les pépins utilisés ont été conservés au réfrigérateur dans du sable ou de la sciure humides depuis leur récolte en novembre 1964. Les lots de 100 pépins sont placés sur du papier filtre humide dans des boîtes en matière plastique, avec couvercle, mesurant : 15×10×2 cm et divisées en quatre compartiments. Journellement, les pépins sont comptés après avoir été placés dans le compartiment correspondant à l'un des stades suivants :

A, repos; B, téguments fendus; C, sortie de la radicule; D, apparition des radicelles.

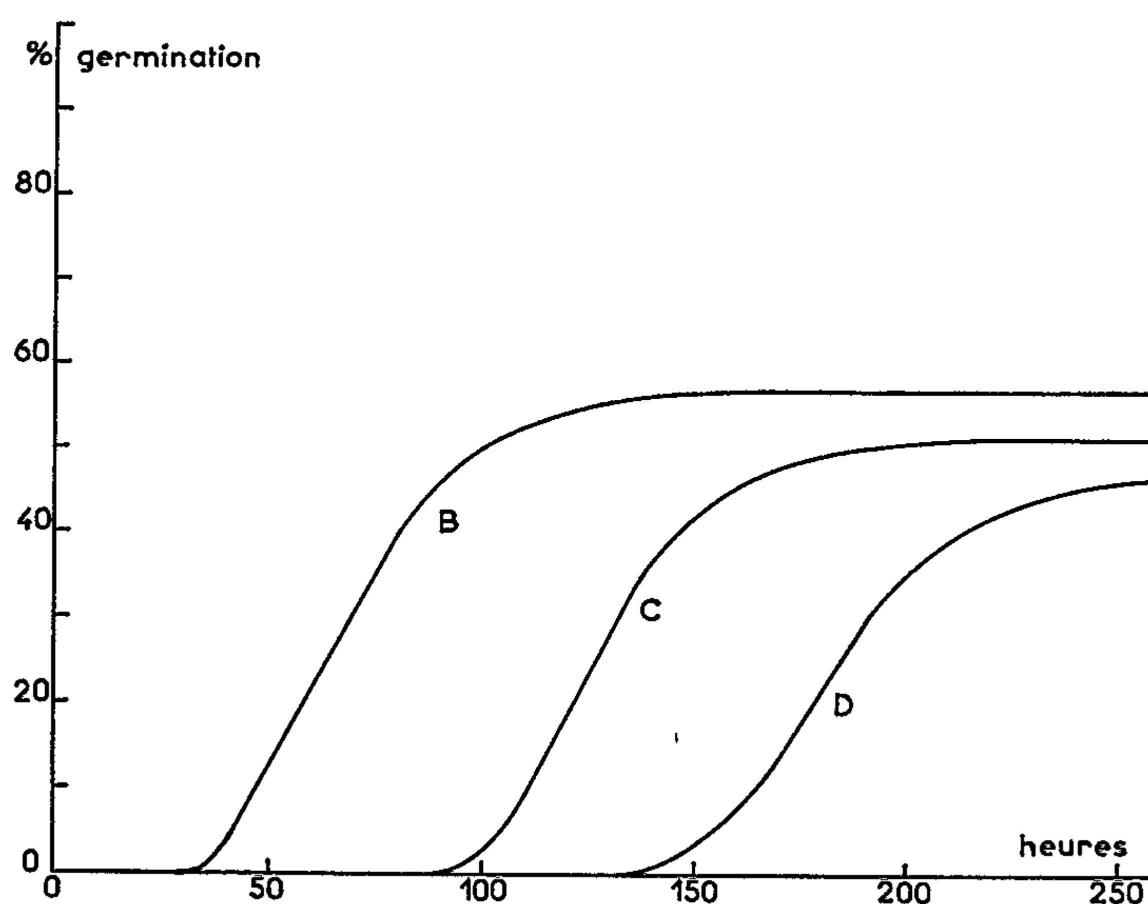


Fig. 1. — Cinétique de la germination des graines de Chasselas à 30°C pour les stades B, C et D.

Fréquemment les moisissures envahissent les boîtes de germination en quelques jours. Nous les évitons en lavant les pépins avec de l'eau du robinet au moment du comptage journalier. Les boîtes ne contiennent que la quantité d'eau nécessaire à maintenir les pépins humides. Nous avons utilisé des pépins de plusieurs espèces de Vigne. A titre de comparaison, nous avons également mis à germer du Maïs, plante annuelle de grande culture, exigeante en chaleur. La gamme de températures suivante a été choisie : 13°C (Maïs), 20, 25, 30 et 35°C. Des thermomètres de précision ont servi au contrôle des températures. Les courbes de la figure 2 ont été tracées en tenant compte des températures observées. A partir des résultats des comptages nous avons construit les courbes de germination pour chaque variété, température et stade (exemple, *fig.* 1). Ces courbes ont les mêmes caractéristiques que les courbes obtenues dans l'étude de la cinétique d'une réaction enzymatique : en abscisse le temps, en ordonnée la quantité de substrat utilisé ([4]). La température influence relativement

peu le temps de latence et la vitesse de germination. L'effet le plus important est produit sur le pourcentage de germination dont l'augmentation est le but recherché par de nombreux auteurs. Le tableau I et la figure 2 présentent les pourcentages de germination obtenus au stade D pour les différentes espèces en fonction des différentes températures de germination. Nous avons également observé qu'une température de 35°C est défavorable à la croissance des racines. La radicule n'atteint qu'un à 2 cm et se nécrose en quelques jours.

Essai complémentaire du 19 *mai* 1965. — Dans le but de préciser l'optimum de la température de germination, nous avons resserré la gamme (27,5, 30 et 32,5°C) et augmenté le nombre de pépins, l'unique

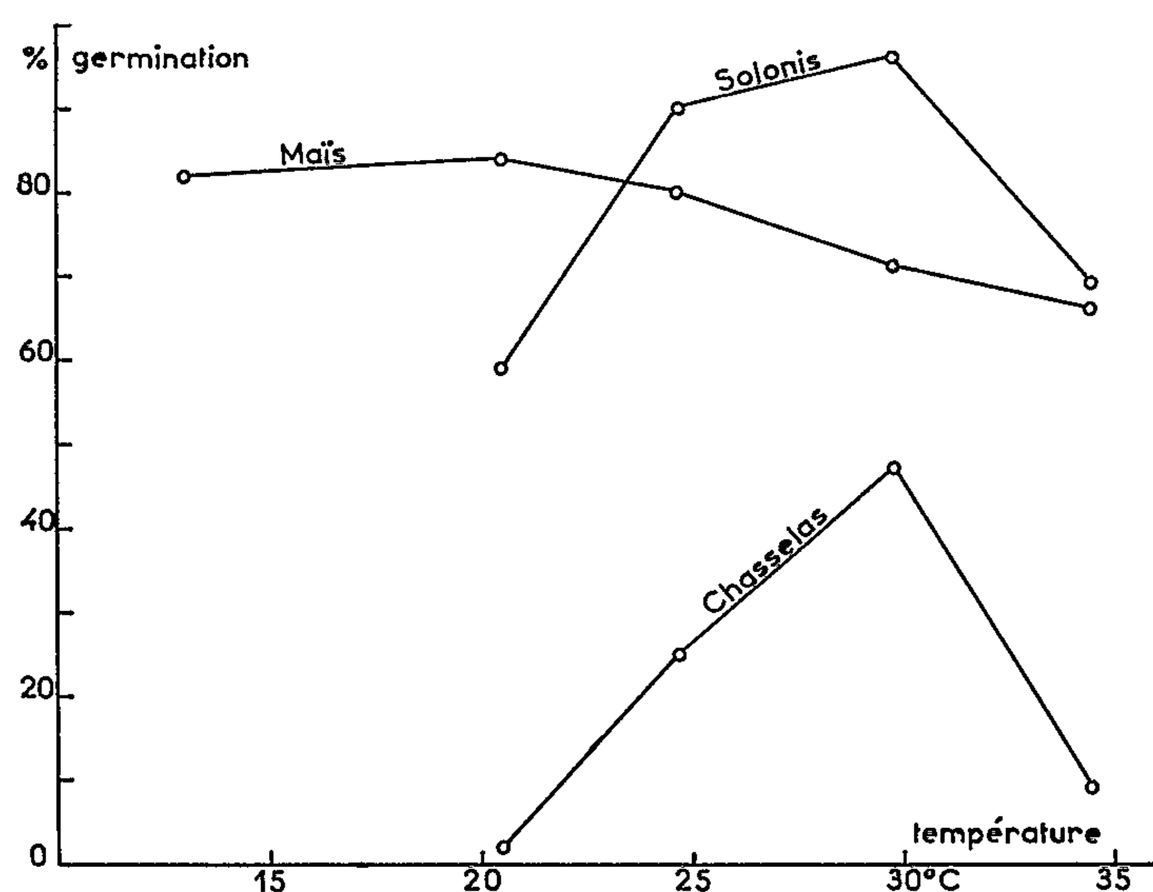


Fig. 2. — Influence de la température sur la germination des graines de Vigne.

critère étant le pourcentage de germination. Les lots de 500 pépins sont stratifiés dans de la sciure de bois humide, dans les mêmes boîtes que pour la technique « papier filtre ». La sciure de bois d'espèces résineuses, est de la même qualité que celle utilisée en Alsace pour la stratification des greffes de Vigne. Elle assure aux pépins des conditions constantes d'aération et d'humidité et les maintient à l'abri des moisissures pendant plusieurs semaines. Le pourcentage de germination est déterminé après le temps nécessaire pour que les pépins aient atteint le stade D. Les résultats de cet essai figurent également au tableau I.

Résultats. — L'observation de la figure 2 amène quelques remarques importantes. Contrairement aux plantes annuelles de grande culture (Maïs) les graines de Vigne sont fortement influencées par la température de germination. Les quelques espèces expérimentées peuvent être classées en deux groupes suivant leur « sensibilité » à la température.

Les espèces très « sensibles » (type *Vinifera*) ont une température optimale voisine de 30°C et des températures minimale et maximale voisines, respectivement de 20 et 35°C. Ces espèces, dans les conditions habituelles, germent rarement à plus de 30 %. Les espèces moins « sensibles » (type *Solonis*) ont une température optimale voisine de 27°C et des températures minimale et maximale respectivement beaucoup plus basses et plus hautes que les espèces « sensibles ». Elles germent habituellement à plus de 70 %.

Conclusion. — La germination des pépins de Vigne est très sensible à l'action de la température. Un contrôle et une régulation très précis de la température sont souhaitables pour la germination optimale des graines de Vigne.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. H. Constantinesco et E. Negreanu, *Hybrides de perspective pour raisins de table à maturité tardive* (*Travaux scientifiques*, 1959-1960, Institut de Recherches hortiviticoles, Bucarest, 1961, p. 519-541).

(2) M. Rives, *Ann. Amélior. Plantes*, 15, n° 1, 1965, p. 79-91.

(3) J. Sechet, *Influence de la décortication des semences de vigne* (*Seibel* 7053) *sur leur germination* (*P. V. Soc. Sc. Phys. Nat. Bordeaux*, 1962-1963, p. 36-44).

(4) M. Javillier, M. Polonovski et M. Florkin et coll., *Traité de Biochimie générale*, II, 2e fascicule : *Les enzymes*, Masson, Paris, 1964.

(*Station de Recherches viticoles et œnologiques, I. N. R. A., Colmar, Haut-Rhin.*)

ZOOLOGIE. — *Le cœur et l'aorte ventrale de* Latimeria chalumnæ (*Poisson cœlacanthidé*). Note (*) de MM. **Jean Anthony**, **Jacques Millot**, Membre de l'Académie et **Daniel Robineau.**

Outre l'ampleur de la cavité péricardique et la persistance d'un canal péricardo-péritonéal, de nombreux traits proprement cardiaques signent l'anatomie exceptionnellement archaïque de *Latimeria* : symétrie bilatérale presque parfaite de l'organe tout entier; recouvrement du ventricule par l'oreillette moins accentué que chez les autres Poissons réputés primitifs; position remarquablement reculée de l'orifice atrio-ventriculaire; débouché dans le sinus veineux d'une veine drainant l'intestin spiral; cône artériel développé, à quatre rangées de valvules longitudinales bien individualisées. Ainsi, dans sa structure cardiaque, *Latimeria* garde à l'état adulte de très importantes dispositions n'existant que fugitivement au cours du développement chez les embryons des autres Vertébrés.

Le cœur de *Latimeria* occupe la partie postéro-médiane du plancher buccal. Il se place à mi-hauteur entre l'urohyal et les clavicules, vers le bas, la muqueuse buccale et le muscle constricteur de l'œsophage, vers le haut; le bord postérieur de la symphyse pectorale se projette sur l'extrémité antérieure du ventricule. Les différentes chambres : sinus veineux, atrium, ventricule, cône artériel, bulbe artériel offrent une symétrie bilatérale, mise à part une légère obliquité de l'axe ventriculaire sur le plan sagittal médian; leur succession d'arrière en avant se fait suivant une courbe à faible concavité antéro-dorsale, qui s'étend sur 15 à 20 cm selon les spécimens. Elles sont logées dans une cavité péricardique spacieuse prenant insertion sur la limite antérieure du bulbe artériel et sur la face ventrale du sinus veineux. Un canal péricardo-péritonéal, simple et médian, part de l'angle postéro-supérieur de la cavité péricardique et traverse le *septum transversum*; il remonte vers l'œsophage en s'oblitérant peu à peu, et se termine en s'insérant devant le point d'origine du poumon vestigial; il représente le mésocarde dorsal de l'embryon. Exception faite du passage dans le ventricule, le courant sanguin ne subit aucune angulation, sagittale ou transversale, en parcourant le cœur. Sur un spécimen de poids moyen, 35 kg, l'ensemble des formations cardiaques ne dépasse par 20 g, ce qui, d'après Skramlik (1935), classerait *Latimeria* entre les « Poissons sédentaires » et les « nageurs moyens ».

Le sinus forme un cône à base antérieure, aplati dorso-ventralement. Sa paroi est très mince. Il reçoit en avant, à sa face ventrale, les deux canaux de Cuvier. Un vaisseau drainant notamment le poumon vestigial et contenu dans le mésocarde dorsal l'atteint au niveau de son extrémité postérieure; il représente, selon toute vraisemblance, une veine pulmonaire régressée. Un volumineux pédicule veineux l'aborde postéro-ventralement; il comprend :

— les deux veines hépatiques; la veine hépatique droite prolonge la grande veine axiale du lobe correspondant du foie; elle s'ouvre dans

la moitié droite du sinus en arrière du canal de Cuvier de ce côté; la veine hépatique gauche, de moindre importance, débouche dans le sinus un peu au-dessous de la précédente, juste en arrière du canal de Cuvier gauche; — un vaisseau venu de l'intestin spiral, ventral par rapport aux veines précitées et dédoublé sur une partie de son trajet, s'ouvre par deux, parfois trois orifices, en avant des veines hépatiques, à proximité de la ligne médiane; on pourrait y voir le vestige de la veine omphalo-mésentérique de l'embryon.

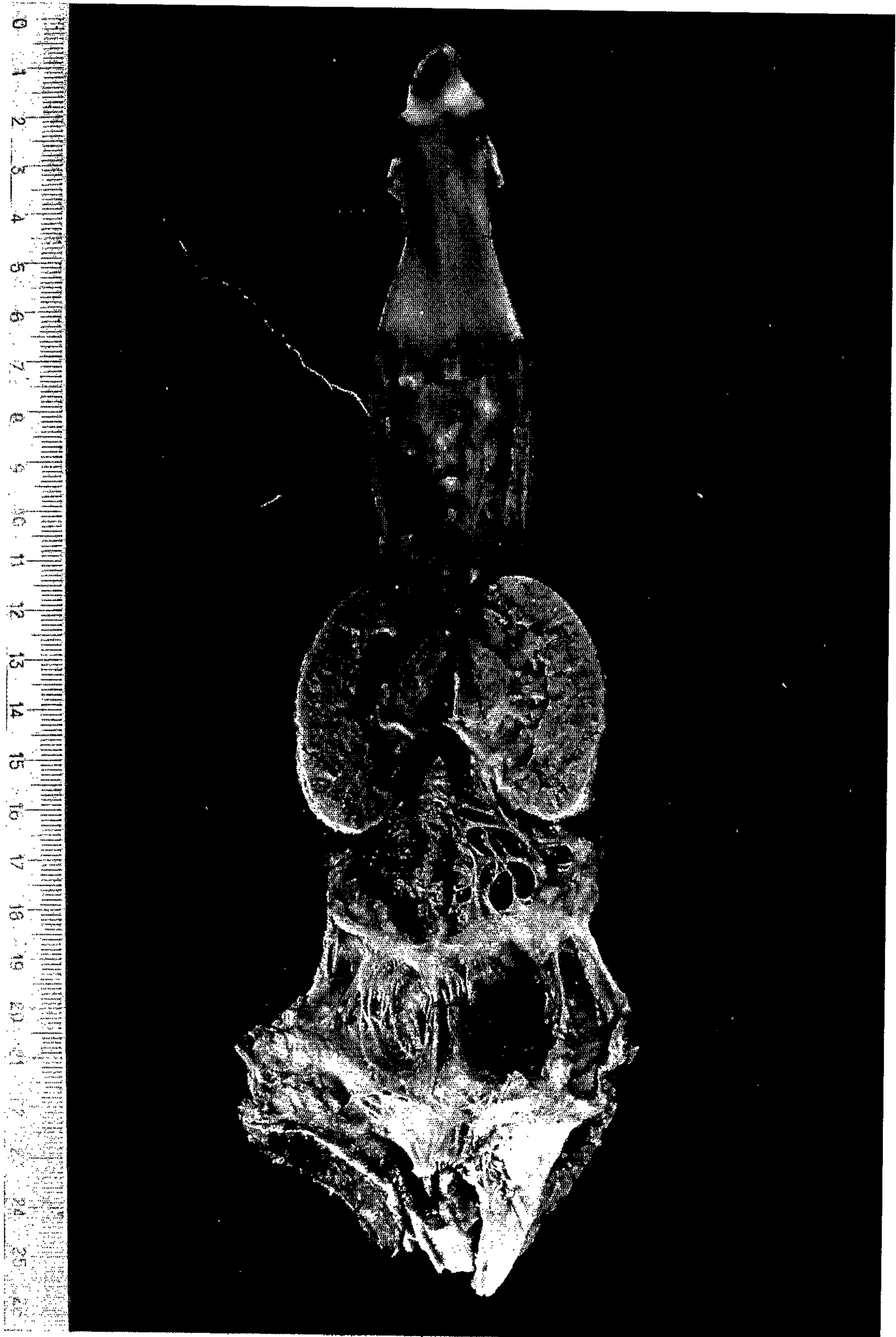
La cavité sinusale porte à sa partie antéro-ventrale deux vastes poches adossées à la ligne médiane. Elles recueillent le sang des canaux de Cuvier. Au point le plus reculé de la poche gauche aboutissent la veine hépatique gauche et, un peu plus en avant, le vaisseau issu de l'intestin spiral. A l'extrémité postérieure de la cavité sinusale, on voit le débouché de la veine pulmonaire vestigiale et, légèrement au-dessous, celui de la veine hépatique droite. La paroi du sinus est tapissée intérieurement de fines brides fibreuses, réparties en trois systèmes longitudinaux, l'un dorsal, les deux autres ventraux. Les brides convergent d'arrière en avant jusqu'au pourtour d'un orifice sinu-atrial fortement incliné sur l'horizontale; la paroi s'épaissit à cet endroit en un bourrelet circulaire pourvu, à sa limite antérieure, de cinq épaisses valvules, de taille irrégulière, ouvertes vers l'atrium : deux dorsales, deux latérales et une ventrale. Les deux poches en regard des canaux de Cuvier sont essentiellement déterminées par les brides des systèmes ventraux.

L'atrium est la chambre la plus vaste du cœur. Sa paroi déborde en arrière sur le sinus veineux, et, surtout, s'étale vers l'avant sur le ventricule, jusqu'à l'origine du cône artériel. De fortes colonnettes, réunies par un réseau d'anastomoses, ornent sa cavité; elles divergent à partir de la région dorsale moyenne et se rendent à la ligne médiane ventrale. Caractère très important, l'orifice atrio-ventriculaire occupe le plan de symétrie au niveau du quart postérieur du ventricule; il porte deux valvules sagittales, une droite et une gauche, à ouverture ventriculaire.

Le ventricule, ovoïde, comprend une couche musculaire périphérique, compacte, et une couche profonde, anfractueuse. L'épaisseur de sa paroi est remarquable. Elle ne laisse subsister à l'intérieur du ventricule qu'une faible lumière par où le sang, venu dorsalement de l'atrium, décrit une courbe à concavité dorsale.

Explication de la Planche.

Cœur de *Latimeria chalumnæ*, ouvert ventralement dans le plan sagittal médian. Remarquer notamment les brides fibreuses du sinus, le bourrelet sinu-atrial avec ses valvules, puis le système des colonnettes de l'atrium et l'étroite cavité ventriculaire. Au niveau du cône artériel, les rangées de valvules sont bien visibles, sauf bien entendu la rangée ventrale, coupée par le milieu. A l'extrémité du bulbe artériel se voit l'insertion du péricarde, et finalement la très courte aorte ventrale.



Du pôle antéro-dorsal du ventricule émane la dernière portion du cœur : dérivant du *bulbus cordis* embryonnaire, elle s'étend du ventricule à l'attache antérieure du péricarde. Chez *Latimeria*, elle comprend un cône et un bulbe artériels. Le cône (*conus arteriosus*) est un long tube cylindrique horizontal à paroi musculaire peu épaisse, dont la cavité s'orne de quatre rangées longitudinales de valvules (dorsale, ventrale, gauche et droite); chaque rangée comporte six valvules qui augmentent de taille d'arrière en avant, la sixième, la plus antérieure, étant notablement plus grande. Le bulbe (*bulbus arteriosus*), presque aussi long que le cône, mais de calibre décroissant et à paroi mince et fibreuse, prolonge sa direction. Au sortir de la cavité

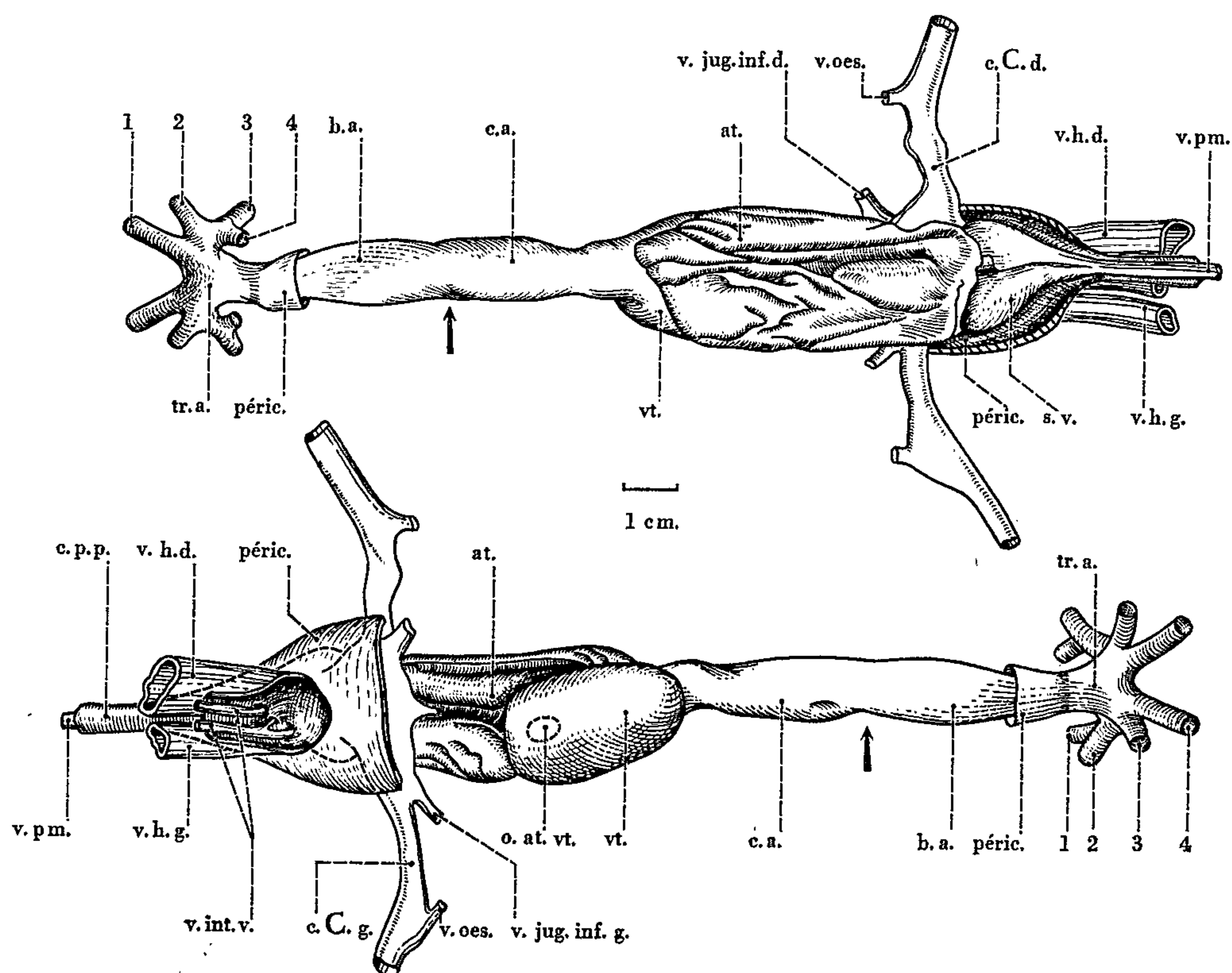


Fig. 1.

Schémas du cœur de *Latimeria chalumnæ*.
En haut, vue dorsale; *en bas*, vue ventrale.

at., atrium; b. a., bulbe artériel; c. a., cône artériel; c. C. d., canal de Cuvier droit; c. C. g., canal de Cuvier gauche; c. p. p., canal péricardo-péritonéal; o. at. vt., orifice atrio-ventriculaire; péric., péricarde; s. v., sinus veineux; tr. a., aorte ventrale; v. h. d., veine hépatique droite; v. h. g., veine hépatique gauche; v. int. v., veine de l'intestin valvulaire; v. jug. inf. d., veine jugulaire inférieure droite; v. jug. inf. g., veine jugulaire inférieure gauche; v. œs., veine œsophagienne; v. pm., veine pulmonaire; vt., ventricule; 1, 2, 3, 4, artères branchiales afférentes. La flèche marque la séparation entre cône et bulbe artériel.

péricardique, il devient l'aorte ventrale (*truncus arteriosus*), qui s'épanouit aussitôt, sous le pôle postérieur de la copula, en ses branches terminales. Trois branches naissent de chaque côté :

— dorsalement, le tronc commun des troisième et quatrième artères branchiales afférentes, dirigé en arrière et légèrement en dehors;

— ventralement, les deuxième et première artères branchiales afférentes.

Outre l'ampleur de la cavité péricardique et la persistance d'un canal péricardo-péritonéal, de nombreux traits proprement cardiaques signent l'anatomie exceptionnellement archaïque de *Latimeria* : symétrie bilatérale presque parfaite de l'organe tout entier; recouvrement du ventricule par l'oreillette moins accentué que chez les autres Poissons réputés primitifs; position remarquablement reculée de l'orifice atrio-ventriculaire; débouché dans le sinus veineux d'une veine drainant l'intestin spiral; cône artériel développé, à quatre rangées de valvules longitudinales bien individualisées. Ainsi, dans sa structure cardiaque, *Latimeria* garde à l'état adulte de très importantes dispositions n'existant plus que fugitivement au cours du développement chez les embryons des autres Vertébrés. L'étude de l'appareil circulatoire de notre Cœlacanthe révèle donc des caractères de signification identique à ceux antérieurement observés sur le crâne, le squelette axial et souvent aussi le système nerveux.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum d'Histoire naturelle, 55, rue Buffon, Paris, 5e.)

ANTHROPOLOGIE. — *Principaux types raciaux des Andes de la Bolivie.* Note (*) de M. **Jehan Vellard**, présentée par M. Jacques Millot.

Trois types humains principaux ont contribué à la formation des actuelles populations indigènes des Andes du Pérou et de la Bolivie : la race andide, de petite taille, brachycéphale, à face courte et large; les altiplanides, de taille sous-moyenne, mésocéphale et leptoprosopes; les Ourous-Chipayas, représentants de la vieille race laguide, de petite taille et fortement dolichocéphales.

Depuis plusieurs années j'ai entrepris l'étude des populations des hautes régions andines de la Bolivie et du Pérou, et de leur adaptation à la vie à grande altitude. Les deux tiers des habitants de la Bolivie vivent à plus de 3 000 m au-dessus du niveau de la mer. L'altitude moyenne du haut plateau où se concentre une grande partie de la population indigène se situe entre 3 500 et 4 000 m; la ville de Potosi est à 4 000 m et de nombreuses mines et communautés indigènes ont des établissements permanents à près de 5 000 m.

Avant d'aborder le problème de l'adaptation phénotypique ou génétique chez des populations fixées depuis de nombreuses générations dans les Andes, il était nécessaire de connaître les principaux types indigènes de ces régions. Deux grandes ethnies, les Aymaras et les Quechuas vivent dans les Andes de Bolivie. Les premiers sont groupés autour du lac Titicaca et sur le haut plateau; les seconds occupent principalement les Cordillères et les vallées voisines. Il faut ajouter les restes isolés d'une très ancienne population, les Ourous-Chipayas.

Mes premières recherches ont porté sur 1066 indigènes adultes, du sexe masculin : 550 habitants du haut plateau; 203 des Cordillères de la Bolivie; 249 du Pérou et 64 individus du groupe Ourou-Chipaya. Nous ne tiendrons pas compte dans ce premier travail de 263 fiches d'enfants.

Pendant longtemps toutes ces populations ont été rapportées à la race *andide*, brachycéphale, de petite taille. Cependant de nombreux indigènes des Andes s'écartent de ce type. Les tentatives pour définir un type racial aymara ou quichua ont toutes échoué (Chervin, 1903; Rouma, 1913-1932). Elles devaient échouer étant basées sur la répartition actuelle de deux idiomes, qui ont subi de profondes modifications depuis trois siècles. Une autre cause d'erreur vient des déplacements massifs de populations pratiqués par les Incas. Ceux-ci avaient établi en pays aymara des groupes entiers de *mitimaes* d'autre origine, qui ont adopté la langue de leurs nouveaux voisins sans se mélanger beaucoup avec eux par suite des lois endogamiques régissant les communautés. Le problème se pose de façon différente pour le groupe ourou-chipaya qui a toujours vécu dans un profond isolement.

Laissant de côté toute base linguistique nous avons cherché à déterminer par des enquêtes locales les principaux types humains existant dans les différentes régions de la Bolivie. Quand nous disposerons de données plus nombreuses nous essaierons d'établir une carte de la répartition des types raciaux de ce pays.

Un premier type, bien défini, correspond à la race *andide :* taille petite, inférieure à 1600 mm (moyenne : 1588), mésocorme (indice moyen : 54,0) avec un pourcentage élevé (30 à 60 %) de macrocormes; tronc large de type rectangulaire : diamètre bi-acromial, 23,3 du bassin, 17,1; indice acromio-iliaque, 73,3. Les membres sont courts : supérieur, 44,1; point ilio-spinal, 55,0. Brachycéphalie marquée (indice moyen : 83,5) avec un mélange d'hyperbrachycéphales et de mésocéphales; le crâne est haut; indice hauteur-largeur, 69,0; hauteur-longueur, 83,0. La face est courte et large : indice morphologique facial, 86,0 avec 10 à 12 % d'hyper-euriprosopes; dans des groupes isolés cet indice tombe à 83. Indice morphologique facial supérieur euryène (47,6), avec 10 à 12 % d'hyper-euryènes. Indice nasal mésorhine (69,9); le front est moyen ou large, indice fronto-pariétal, 69,9.

Ce type surtout représenté dans les vallées andines, se trouve aussi avec fréquence dans la région de Oruro et dans certaines communautés autour du Titicaca. Les groupes andides de la côte et du Nord du Pérou (région d'Ayavaca, à 2 000 m d'altitude) loin des Aymaras, se distinguent des andides boliviens par une brachycéphalie plus accentuée (84,4), l'indice morphologique facial plus bas (84,3), l'indice fronto-pariétal plus élevé (74,3) La taille est identique (1591), mais le tronc est plus court et moins large : indice cormique, 53,0; bi - acromial, 21,5; pelvique, 16,9, acromio - illiaque, 75,4. Les membres sont plus longs; supérieur, 45,2; point ilio-spinal, 55,8.

Le second type qui prédomine dans les communautés aymaras au Sud de Titicaca, et pour lequel j'ai proposé le nom *d'altiplanide,* se reconnaît à première vue à sa face rectangulaire, haute et large, et à son nez fort de profil souvent convexe.

Taille un peu plus élevée que chez les andides, entre 1600 et 1620 mm (moyenne : 1603). Tronc un peu plus court (indice cormique : 53,4) et un peu moins large : diamètre bi-acromial, 22,5; du bassin, 17,0; indice acromio-iliaque, 75,1. Les membres sont plus longs : membre supérieur, 45,7; point ilio-spinal, 55,0. Mésocéphale (indice : 80,7); le crâne est un peu plus bas que chez les andides en relation à la largeur : indice hauteur-largeur, 68,0; heuteur-longueur, 83,1. La face est caractéristique : leptoprosope (indice : 88,3) avec une proportion notable d'hyperleptoprosopes (12 %); l'indice morphologique facial supérieur est mésène : 49,4. L'indice nasal vaut en moyenne 69,4 et le front est relativement large : indice fronto-pariétal, 70,3.

Le groupe ourou-chipaya, fortement dolichocéphale, présente les caractères de la vieille race *laguide*. Taille petite, inférieure à 1600 mm (moyenne : 1589) mais se relevant légèrement au contact des Aymaras (1602) Mésocorme (indice cormique : 52,4) avec 30 % de brachycormes. Membre supérieur un peu plus long que dans les groupes antérieurs, 46,2 en moyenne. Le diamètre bi-acromial est un peu plus faible, 21,6, et le bassin plus large, 17,2, indice acromio-iliaque, 79,6. Forte dolichocéphalie, 74,4; le crâne est haut (indice hauteur-largeur : 87,1; hauteur-longueur : 66,0) avec un lophos bien marqué et la base de l'occipital saillante. La face est de hauteur moyenne; indice morphologique facial, 87,1; facial supérieur, 49,6; elle est plus haute dans les groupes en contact avec les aymaras. Par rapport au crâne, le front est large : indice fronto-pariétal, 74,0.

Ce type est bien marqué chez les quelques descendants des Ourous du Desagüadero, groupe à peu près éteint aujourd'hui, et chez les Chipayas. Il se trouve atténué parmi diverses populations de pêcheurs du Lac Titicaca, fortement métissés avec les Aymaras.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(*Institut Bolivien de Biologie d'altitude, La Paz, Bolivie.*)

PROTISTOLOGIE. — *Infection naturelle par deux* Plasmodium *du Rongeur* Thamnomys rutilans *en République Centre Africaine.* Note (*) de Mme Irène Landau et M. Alain G. Chabaud [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le Rongeur *Thamnomys rutilans* est infecté, autour de la station de la Maboké, par deux espèces de *Plasmodium*. Une étude préliminaire sur le terrain montre des éléments épidémiologiques très différents de ceux des deux autres Plasmodies de Rongeurs déjà connus : souches faciles à obtenir, parasitémie très chronique, schizogonie intra-hépatique présente chez l'hôte naturel.

Une enquête préliminaire a été effectuée du 5 au 20 avril 1965, à la station expérimentale de la Maboké, pour entreprendre l'étude épidémiologique de *Plasmodium chabaudi* Landau, 1965 [2].

Le Rongeur *Thamnomys rutilans* (Peters), chez lequel a été découvert le parasite, est fréquent dans la région. Ainsi que l'indique F. Petter [3], il niche dans les arbres de la grande forêt et sur les jeunes arbres, Palmiers en particulier, en lisère forestière. Son nid, situé à environ 2 m au-dessus du sol, est constitué de feuilles de graminées sèches lâchement entremêlées pour former une boule d'environ 15 cm de diamètre, à l'intérieur de laquelle vit l'animal. Les nouveau-nés sont fixés aux mamelles de la mère, même lorsqu'elle se déplace.

Les *Thamnomys* sont mangés par les Pygmées Babinga et sont l'objet d'une chasse habituelle. Il est donc facile de s'en procurer un bon nombre.

Nous avons disposé de 32 spécimens capturés près du village de Bébé et de 10 spécimens de la route de Bagandou, les deux stations étant éloignées l'une de l'autre d'environ 8 km à vol d'oiseau.

Nous avons constaté les faits suivants :

1. Tous les *Thamnomys* adultes sont infectés.

2. Dans tous les cas, l'infection est chronique et les parasites très rares dans le sang.

3. Le passage de sang à des Souris blanches a révélé, associée à *P. chabaudi* toujours présent, une deuxième espèce morphologiquement proche de *P. berghei*. Cette association est très fréquente (environ dans la moitié des *Thamnomys*).

4. Les jeunes *Thamnomys* au contraire sont indemnes, et cela jusqu'à l'âge d'environ deux mois (selon l'appréciation de M. F. Petter). Il est donc très vraisemblable qu'il n'y ait pas eu de transmission en février et mars.

5. Aucun des autres Rongeurs examinés dans la région n'est trouvé porteur de *Plasmodium*.

6. A cette époque nous ne récoltons en forêt ou à proximité de la forêt que deux espèces d'Anophèles : *Anopheles obscurus* et *A. coustani*, et seulement à l'état larvaire.

7. Le taux des parasites dans le sang demeure très constant chez les Rongeurs en captivité. L'examen, dans l'élevage de M. Francis Petter, d'un spécimen importé à Paris depuis novembre 1963, montre que l'infection s'est maintenue sans modification depuis 18 mois.

8. L'inoculation de *P. chabaudi* à de jeunes *Thamnomys* sains, nés au laboratoire, donne des infections légères et transitoires.

9. Ce dernier fait, associé à la persistance de la parasitémie pendant un temps aussi long, ainsi que l'absence de transmission dans la nature depuis au moins deux mois, nous a conduits à supposer que l'infection sanguine devait être entretenue par une schizogonie exoérythrocytaire à rechutes. L'examen du foie d'un des *Thamnomys*, pris au hasard, révèle en effet l'existence de schizontes à l'intérieur des cellules hépatiques; ces corps mesurent environ 25 μ de diamètre; ils paraissent entourés d'une fine capsule et le noyau de la cellule hôte est fortement augmenté de volume. Les noyaux du schizonte sont en petit nombre et ont un aspect immature.

Ces quelques constatations permettent, dès maintenant, de comparer l'épidémiologie de ces parasites à celle des deux *Plasmodium* de Rongeurs déjà connus.

Jusqu'à présent les Plasmodies de Rongeurs semblaient se confiner uniquement dans une très petite aire géographique. En effet, *Plasmodium berghei* et *P. vinckei* ont tous deux été isolés dans les galeries forestières de la région d'Elisabethville, au Katanga, et n'ont pas été retrouvés ailleurs. L'hôte naturel semble être *Thamnomys surdaster* Thomas et Wroughton vivant dans la savane clairsemée de hauts-plateaux situés à une altitude de 1000 à 1500 m.

Les *Thamnomys* que nous étudions vivent en forêt tropicale, ou en bordure de clairières défrichées. L'altitude est de 600 m; les températures, plus élevées, ne présentent pas les mêmes écarts journaliers qu'au Katanga.

P. vinckei n'a été rencontré qu'une fois, sous forme de sporozoïtes, dans les glandes salivaires d'un Anophèle.

Pour *P. berghei*, la capture intensive des Rongeurs de la zone infestée a montré un pourcentage extrêmement faible d'animaux positifs contrastant avec l'indice élevé de sporozoïtes trouvés dans les glandes salivaires de leur vecteur ([4]).

Le cycle évolutif complet des deux Plasmodies de *T. rutilans* sera publié prochainement par l'un de nous, mais il apparaît dès maintenant que les particularités épidémiologiques de ces parasites comportent des éléments favorables à leur utilisation expérimentale : souches faciles

à obtenir, parasitémie remarquablement chronique et schizogonie exoérythrocytaire observable d'emblée sur les animaux capturés dans la nature. A notre connaissance *P. traguli* Garnham et Edeson, 1962 est la seule espèce chez laquelle une schizogonie exoérythrocytaire ait été découverte chez des Mammifères spontanément parasités ([5]).

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) Travail effectué grâce à une subvention pour frais de voyage accordée par le Centre National de la Recherche Scientifique et à une subvention de l'Organisation Mondiale de la Santé.

([2]) I. LANDAU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3758.

([3]) F. PETTER, *Cahiers de La Maboké*, 1, 1963, p. 63.

([4]) M. YOELI, *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. and Hyg.*, 59, 1965, p. 205.

([5]) P. C. C. GARNHAM et J. F. B. EDESON, *Rivista Malario.*, 41, 1962, p. 3.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers,*
Muséum national d'Histoire naturelle, 57, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *Sur le chromatoplasma d'une Cyanophycée endosymbiotique :* Glaucocystis nostochinearum *Itzigs.* Note (*) de Mlle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Glaucocystis nostochinearum est une association symbiotique entre une Chlorococcale apoplastidiée et des Cyanophycées. Ces cyanelles dont l'infrastructure ne diffère pas essentiellement de celle des Cyanophycées libres si ce n'est par l'absence de paroi cellulaire et par leur métabolisme, jouent, dans la cellule hôte, le rôle de chloroplastes.

Geitler (1924), fut le premier à considérer le *Glaucocystis nostochinearum* comme une Chlorophycée apoplastidiée, probablement une Chlorococcale affine du genre *Oocystis* et contenant en son cytoplasme, au lieu de chloroplastes, des cyanelles ou Cyanophycées endosymbiotiques.

Disposées dans la cellule hôte comme les pétales d'une corolle, ces cyanelles paraissent diverger à partir d'un point central proche du noyau. En forme de massue, chacune comporte vers son extrémité amincie, un pédoncule portant un globule réfringent, non pigmenté et de nature inconnue. Elles possèdent, en outre, une constriction secondaire qui s'observe plus facilement si on libère par pression les cyanelles dans la préparation.

D'après les auteurs [(1), (2)], ces Cyanophycées symbiotiques seraient nues ou pourvues d'une membrane ténue, difficilement identifiable en microscopie photonique.

Du point de vue physiologique, la symbiose est très stricte. Isolées, les cyanelles ne paraissent pas pouvoir survivre au-delà de 24 h (1), tandis que la cellule hôte perd ses réserves amylacées, habituellement dispersées dans le cytoplasme et devient un organisme hétérotrophe.

L'étrangeté de cette association biologique et ses caractères morphologiques nous ont conduite à une étude préliminaire en microscopie électronique.

Les électromicrographies révèlent, dans la cellule hôte, outre un volumineux noyau de type classique (N, *fig.* 1), de petites mitochondries (*Mi*, *fig.* 1), de très nombreux granules de polyholosides colorables par l'iode en brun acajou, (Am. *fig.* 1), enfin un certain nombre de profils de cyanelles (*Cy.*, *fig.* 1).

Les coupes longitudinales ou obliques, révèlent la forme en massue définie par les anciens cytologistes. Les coupes transversales à travers la région proximale des corps cyanophycéens, permettent d'observer une douzaine de feuillets doubles, enroulés concentriquement ou légèrement en hélice.

Séparés par un espace de 480 Å, qui apparaît clair après une fixation au permanganate, ces couples de membranes mesurent 160 $\mp$ 20 Å et sont composés (*fig.* 3) de deux « unit-membranes » formant l'équivalent d'un disque granaire qui peut apparaître clos à ses extrémités (*fig.* 2).

Ces feuillets limitent une aire centrale fort réduite, électroniquement claire après le permanganate et que nous comparons au nucléoplasme des Cyanophycées libres (*Nu.*, *fig.* 2). La membrane (*Me.*, *fig.* 2) est elle-même composée de deux feuillets dont le plus interne a l'épaisseur (60 Å) et la densité d'une simple membrane du chromatoplasma tandis que le feuillet externe, plus clair et souvent gonflé, est directement en contact avec le cytoplasme de l'hôte.

Il est remarquable de constater qu'il n'existe pas de paroi squelettique différenciée en plusieurs couches comme celle que nous avons décrite [3] pour les Cyanophycées libres. Cette absence de paroi cellulaire propre semble un caractère fondamental lié à la symbiose, puisqu'elle a été également signalée chez le *Cyanophore paradoxa* [5].

Des évaginations du feuillet interne de la membrane cellulaire peuvent apparaître, ce qui permettrait de lui supposer un rôle éventuel dans l'élaboration du système lamellaire du chromatoplasma.

Enfin, des coupes dans la région distale amincie de ces cyanelles, révèlent une zone dépourvue de système lamellaire (*Z*, *fig.* 1) ou, si celui-ci existe, dans les profils les plus obliques par exemple, se trouve toujours en position centrifuge, tandis que, vers l'extrémité distale, la membrane ne limite qu'une substance amorphe correspondant à la région « non pigmentée et de nature inconnue » des anciens auteurs [2]. Cette zone n'émet d'ailleurs aucune fluorescence en lumière ultraviolette.

Ainsi donc, la fixation au permanganate de potassium nous présente une image simplifiée de ces cyanelles dont l'architecture générale ne se différencie pas fondamentalement de celle des autres Cyanophycées, si ce n'est par l'absence de paroi cellulaire, par celle de globules métachromatiques, et par l'appendice terminal.

La fixation au tétroxyde d'osmium révèle par contre des détails nouveaux. L'extrémité amincie (*Z*, *fig.* 4) apparaît constituée d'une substance dense formée en majorité de protéines basiques et dont une substructure ne paraît pas exclue.

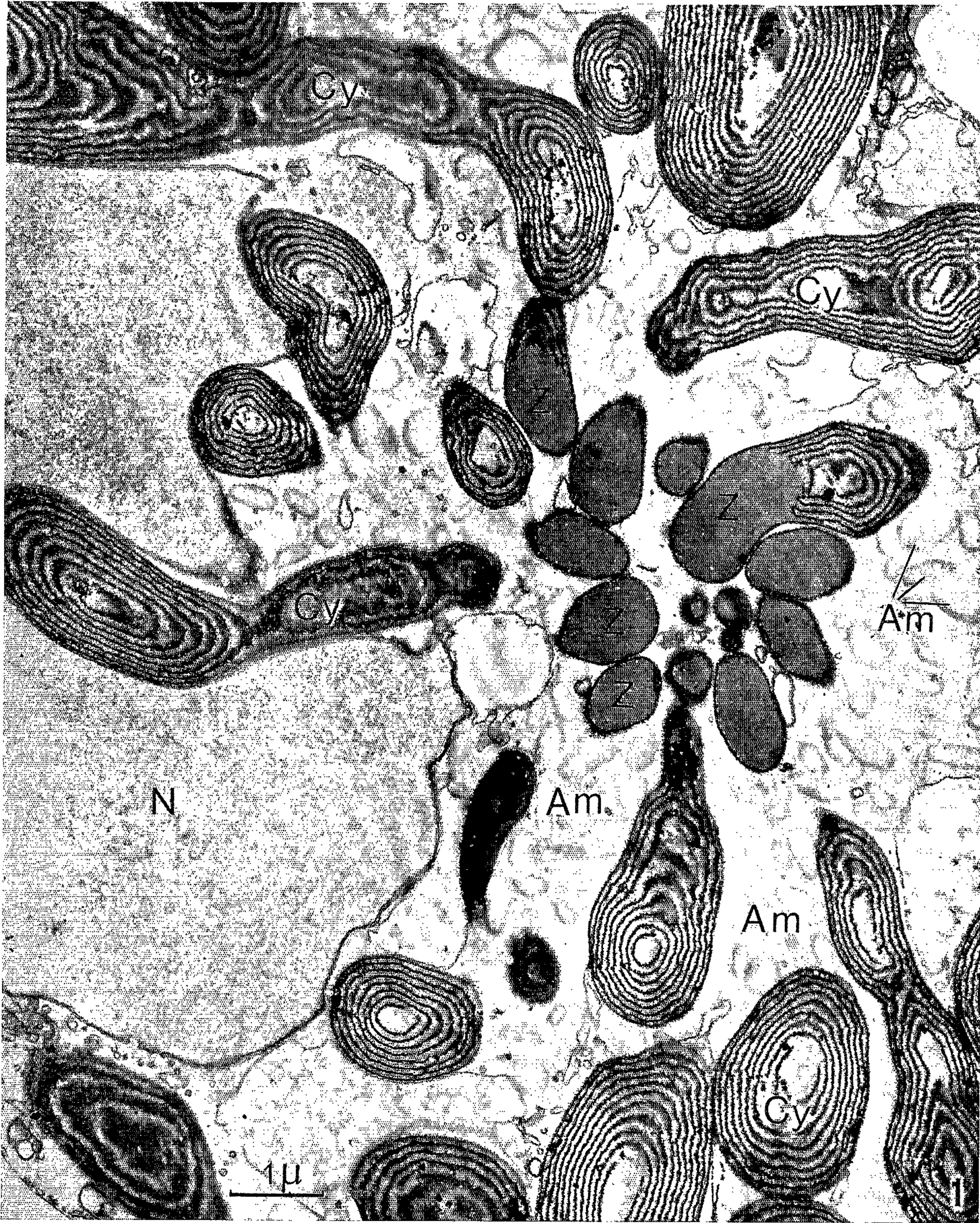
La longueur de cet appendice protéique dépigmenté n'excède pas 2 μ, puis, sans transition, on observe la structure lamellée caractéristique du chromatoplasma (*Chr.*, *fig.* 4) qui s'étend jusqu'à l'extrémité élargie

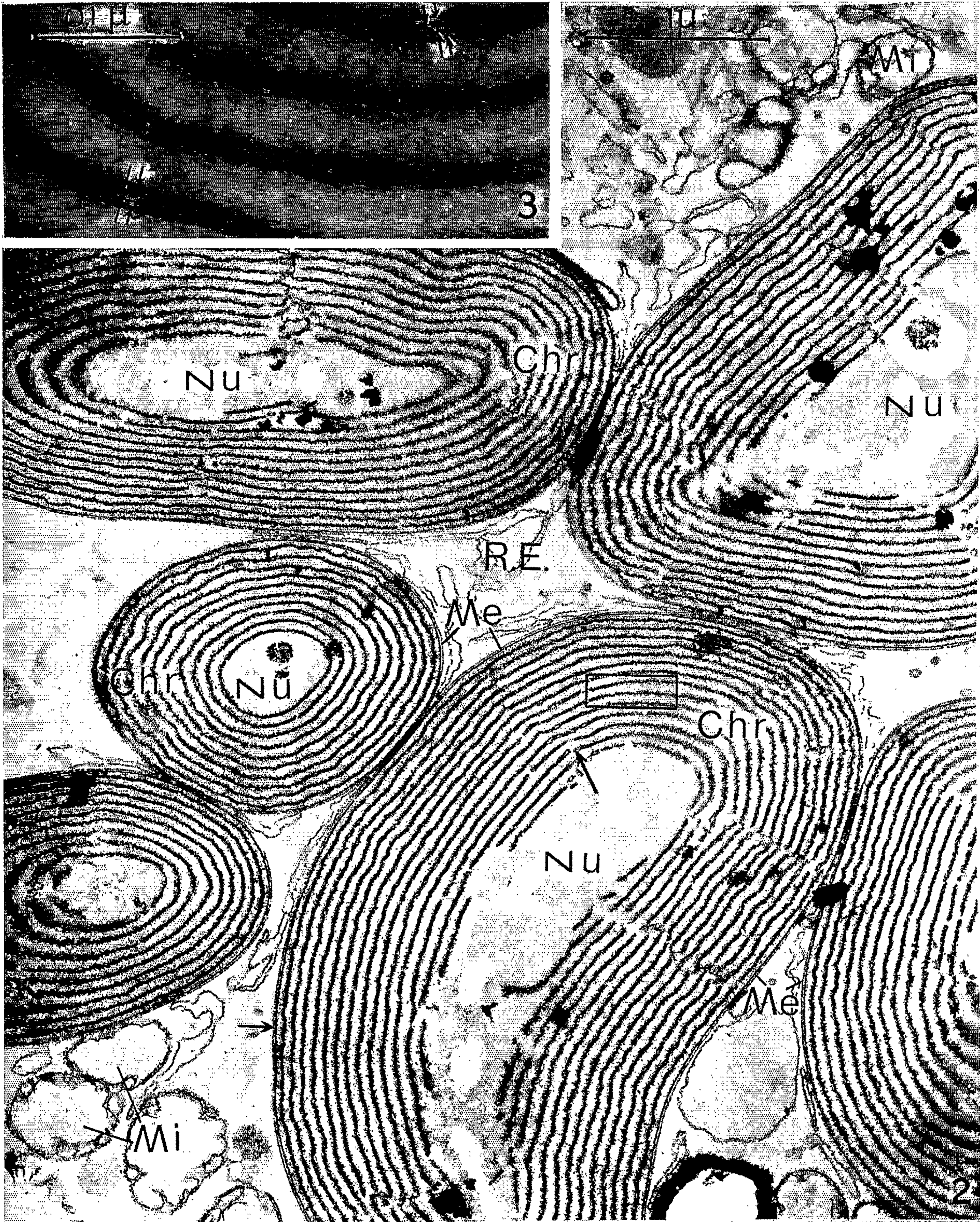
EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1 (G × 15 000). — Fixation permanganate de potassium. Vue d'ensemble des cyanelles (*Cy.*) dans la cellule hôte. (*N*) noyau. (*Z*) extrémité dépigmentée apparaissant dépourvue de lamellation. (*Am*) polyholosides de réserve.

Fig. 2 (G × 30 000). — Fixation permanganate de potassium. Détail des Cyanophycées symbiotiques limitées par un double feuillet (*Me.*) et dont les couples de membranes du chromatoplasma (*Chr.*) limitent l'aire claire (*Nu.*) du nucléoplasma. (*Mi.*), mitochondries de la cellule hôte.

Fig. 3 (G × 240 000). — Détail des couples de membranes du chromatoplasma permettant de distinguer les « unit-membranes ».


Cy
Cy
Z
Z
Z
Z
Am
Cy
N
Am
Am
Cy
1 µ
1


0,1 µ
3
1µ
Mi
Nu
Chr
Nu
R.E.
Me
Chr
Nu
Chr
Nu
Me
Mi
2

EMBRYOLOGIE. — *Origine et migration des gonocytes primordiaux chez l'embryon de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dufaure** et **Jean Hubert**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'étude cytologique de diverses transformations subies par les gonocytes primordiaux de l'embryon de Lézard vivipare a permis de suivre leur migration du stade 21 au stade 30. Les gonocytes d'origine extra-embryonnaire, migrent par voie interstitielle à travers l'endoblaste et la splanchnopleure depuis l'extrémité postérieure de l'embryon jusqu'aux crêtes génitales.

Si l'origine extra-embryonnaire des gonocytes primordiaux constitue un fait général chez les Vertébrés Amniotes, leur localisation précoce et leur mode de migration sont plus ou moins bien connus chez les Reptiles. Pour les Lacertiliens, d'anciens travaux de Jarvis ([1]) chez *Phrynosoma cornutum* et de Gasparro ([2]) chez *Gongylus ocellatus* paraissaient indiquer l'existence d'une migration interstitielle alors que chez deux Lacertiliens africains, appartenant à des groupes assez éloignés du point de vue systématique, *Chamaeleo bitaeniatus* et *Mabuia megalura*, J. J. Pasteels ([3]) découvre pour des cellules germinales réparties originellement tout autour de l'embryon dans les tissus endodermiques, un mode de migration vasculaire, analogue à celui déjà connu chez les Oiseaux.

Les observations préliminaires effectuées par l'un de nous chez le Lézard vivipare (*Lacerta vivipara* Jacquin) ne plaidaient pas en faveur des faits pourtant clairement mis en évidence par Pasteels chez les espèces qu'il a étudiées, aussi nous a-t-il paru intéressant de reprendre cette question sur notre matériel.

Technique. — 58 embryons appartenant à 17 portées différentes ont été fixés depuis le stade 21 jusqu'aux stades 29 et 30 de la table de Dufaure et Hubert ([4]). Rappelons qu'au stade 21 l'embryon possède seulement 10 paires de somites et que la circulation sanguine n'est pas encore établie alors qu'aux stades 29 et 30 les gonocytes primordiaux sont en place dans les crêtes génitales.

Les œufs prélevés dans les utérus des femelles sacrifiées par décapitation sont immédiatement plongés dans le liquide fixateur et les germes en sont ensuite détachés avec précaution. Nous avons utilisé principalement le mélange de Helly suivi ou non d'une postchromisation de 24 h à 37° selon Dietrich-Parat et le mélange de Smith. Après fixation et lavage, les pièces incluses dans la paraffine, sont débitées en coupes sériées à 5 μ. Les coupes ont été diversement traitées : réaction à l'A. P. S., coloration par la fuchsine d'Altmann, triples colorations topographiques par la méthode à l'Azan de Heidenhain et par l'hématoxyline-éosine-vert lumière.

RÉSULTATS. — 1° *Caractères cytologiques des gonocytes primordiaux.* — Certaines recherches cytologiques (chondriome) et cytochimiques (phosphomonoestérases alcalines) n'ayant pas jusqu'à présent donné de résultats encourageants nous nous sommes attachés dans le présent travail à suivre pas à pas l'évolution de différents constituants des cellules germinales.

Lorsqu'ils sont en place dans les crêtes génitales les gonocytes présentent un aspect typique : grosses cellules arrondies (15 μ), à cytoplasme clair, pourvues d'un volumineux noyau (7 μ) coiffé d'une calotte cytoplasmique sombre dont la présence est bien connue chez différentes espèces où elle a reçu des noms divers (Nebenkern, Mitochondrialkörper, « attraction sphere » de Risley) et qui paraît riche, entre autres différenciations, en éléments mitochondriaux.

Au stade 25 nous trouvons des cellules de type « gonocyte définitif » identiques à ceux qui sont en place dans les crêtes génitales (*fig.* 1) et des cellules de grande taille à gros noyau dont le cytoplasme est bourré de granulations vitellines fortement colorables par la Fuchsine d'Altmann, le réactif de Schiff après traitement par l'acide périodique et par l'azo-

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Coupe transversale d'un embryon au stade 25 montrant un gonocyte (flèche) de type « définitif » situé dans la paroi de l'ébauche digestive, présentant seulement la calotte juxta-nucléaire. Fixation : Smith. Coloration : Azan de Heidenhain. (G × 400.)

Fig. 2. — Coupe transversale d'un embryon au stade 25 montrant un gonocyte de type « intermédiaire » avec calotte juxta-nucléaire et trois granulations cytoplasmiques. Ce gonocyte est situé dans la paroi de l'ébauche digestive. Fixation : Helly et postchromisation. Coloration : Fuchsine d'Altmann. (G × 630.)

Fig. 3. — Coupe transversale dans le même embryon que celui de la figure 2, montrant un gonocyte de type « primitif » avec granulations cytoplasmiques, dépourvu de calotte juxta-nucléaire. (G × 400.)

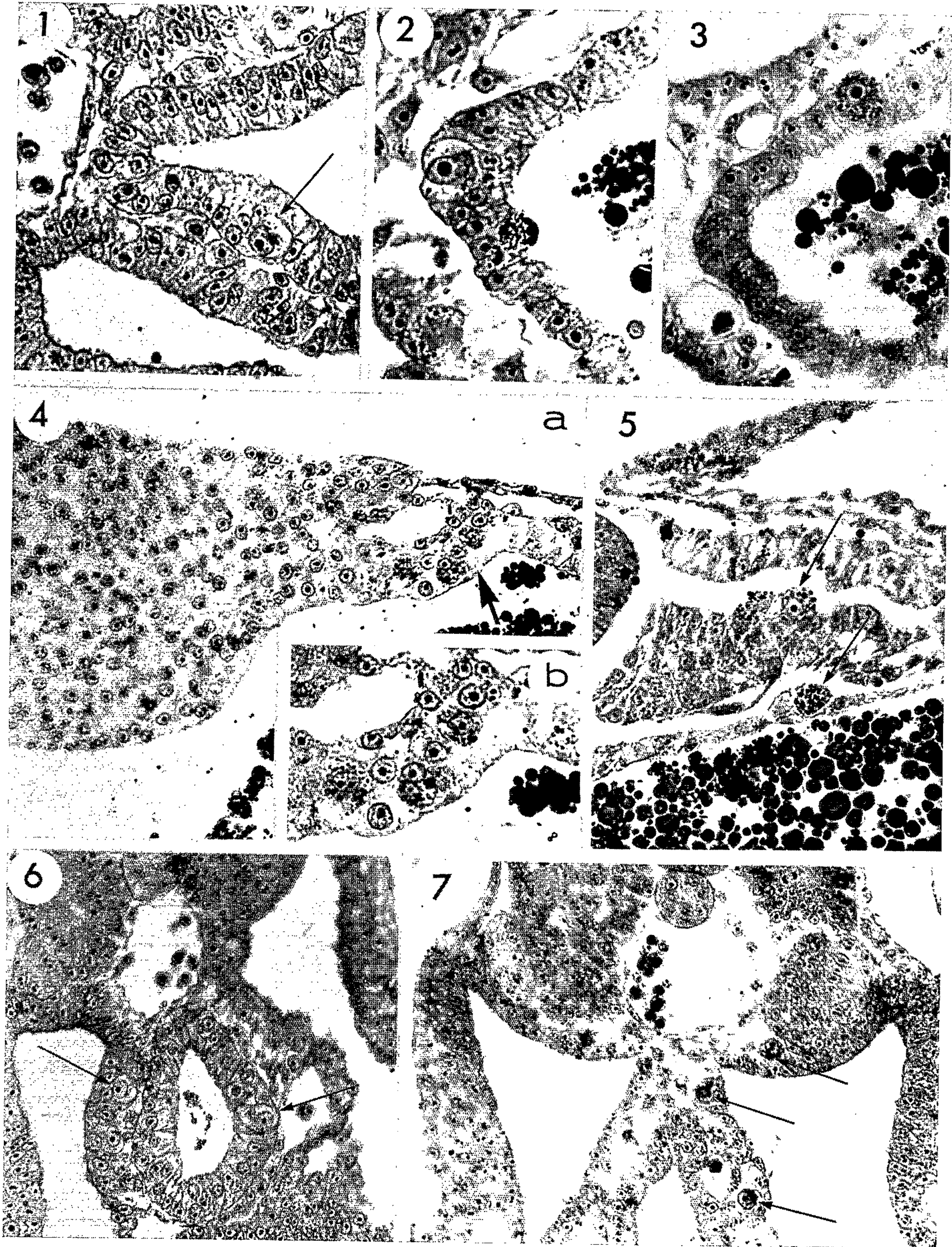
Fig. 4. — *a.* Coupe transversale dans l'extrémité postérieure d'un embryon au stade 21. On reconnaît un groupe de gonocytes (flèche), localisé dans l'endoblaste, à la limite de l'aire extra-embryonnaire et de l'aire embryonnaire. Fixation : Smith. Coloration : Azan de Heidenhain. (G × 250.)

b. Même préparation. Image à un plus fort grossissement de la région riche en gonocytes. (G × 448.)

Fig. 5. — Coupe transversale dans un embryon au stade 22, montrant deux gonocytes (flèches), l'un dans l'endoblaste embryonnaire, l'autre dans la future splanchnopleure. Fixation : Helly et postchromisation. Coloration : Fuchsine d'Altmann. (G × 320.)

Fig. 6. — Coupe transversale dans un embryon au stade 25, montrant différentes positions de gonocytes en migration. Remarquer un gonocyte dans la splanchnopleure et un gonocyte dans la paroi digestive (flèches). Fixation : Smith. Coloration : Fuchsine d'Altmann. (G × 280.)

Fig. 7. — Coupe transversale dans un embryon au stade 27. Gonocytes en migration dans la splanchnopleure et le mésentère dorsal (flèches). Un gonocyte est situé dans le territoire de la future crête génitale (flèche). La calotte juxta-nucléaire est particulièrement nette. Fixation : Helly. Coloration : Hématoxyline-éosine-vert lumière. (G × 250.)


1
2
3
4
a
b
5
6
7

carmin, mais dépourvues de la calotte cytoplasmique juxta-nucléaire (*fig.* 3). Nous trouvons chez ces mêmes embryons des éléments à calotte juxta-nucléaire et à granulations vitellines, granulations qui peuvent être, suivant les cas, nombreuses, peu abondantes ou réduites à deux ou trois grains (*fig.* 2). Il s'agit manifestement de formes intermédiaires entre des « gonocytes primitifs » et des « gonocytes définitifs » qui subissent une dégranulation active pendant leur migration. Ce processus a été bien observé par Risley ([5]) sur les gonocytes de *Sternotherus odoratus*. Aux stades 21 à 22 nous ne trouvons que des gonocytes primitifs riches en granulations vitellines, dépourvus de la calotte juxta-nucléaire. La taille de ces cellules, leur forme et leur richesse en granulations cytoplasmiques permettent encore à ces stades de les distinguer des autres éléments cellulaires. Les recherches cytologiques et cytochimiques sont actuellement poursuivies pour tenter d'identifier les gonocytes primordiaux à des stades plus précoces.

2° *Observation sur la migration des gonocytes primordiaux.* — Au stade 21 les gonocytes sont situés à la limite des zones embryonnaire et extra-embryonnaire, de chaque côté et en arrière de l'extrémité postérieure de l'embryon. Ils sont localisés dans l'endoblaste (*fig.* 4) et le mésoblaste latéral. Au stade 22 environ les gonocytes pénètrent dans l'aire embryonnaire et commencent à progresser vers l'avant au sein des feuillets où nous les trouvions au stade précédent (*fig.* 5). Certains d'entre eux s'égarent et l'on en retrouve notamment au niveau du repli de la boutonnière amniotique. Aus stades 24 et 25 les gonocytes se trouvent principalement dans la splanchnopleure de part et d'autre de l'ébauche digestive, dans la paroi dorsale de celle-ci (*fig.* 6), entre ces deux feuillets et dans la somatopleure. Certains gonocytes remontent le long de l'embryon dans l'espace situé entre l'ectoblaste et le canal de Wolff ou à la base des somites. Les cellules germinales atteignent le niveau des crêtes génitales aux stades 26 et 27. Elles sont alors nombreuses dans la splanchnopleure, au niveau de la racine du mésentère et paraissent se glisser à la base de l'aorte de part et d'autre de celle-ci en direction des futures crêtes génitales (*fig.* 7). D'autres gonocytes semblent sortir de la paroi dorsale de l'ébauche digestive pour se diriger vers le mésentère. Un nombre négligeable reste localisé dans la somatopleure et à la base du repli amniotique comme nous l'avons noté aux stades précédents. La migration est terminée au stade 30.

Nous avons soigneusement examiné l'appareil vasculaire au moment où s'établit la circulation (stade 24 à 25), et dans tout le matériel étudié deux cellules germinales ont seulement été trouvées dans un vaisseau, ce qui autorise à considérer ce fait comme fortuit.

Des numérations effectuées au stade 25 indiquent que le nombre des gonocytes est relativement faible et sujet à d'importantes variations individuelles : on trouve en effet de 60 à 100 éléments environ par individu.

DISCUSSION. — L'origine extra-embryonnaire des gonocytes primordiaux n'est pas douteuse chez le Lézard vivipare. Ce point devra toutefois recevoir une confirmation expérimentale qui n'a d'ailleurs jamais été donnée chez un reptile. La localisation précoce des éléments germinaux n'a pu être mise en évidence et fera l'objet de nouvelles recherches.

En ce qui concerne le mode de migration nos observations confirment les anciens travaux de Jarvis (1) et de Gasparro (2) effectués sur un matériel restreint et qui avaient de ce fait prété à juste critique, de même que ceux plus récents de Mendietta (6) effectués chez *Gongylus ocellatus*. Il est par ailleurs regrettable que les minutieuses recherches de Berenberg-Gossler (7) chez *Lacerta agilis* et celles de Simkins et Asana (8) chez *Calotes* aient conduit ces différents auteurs à des conclusions aberrantes car ils avaient incontestablement découvert une migration interstitielle chez deux Lacertiliens et les images que nous observons sont notamment très semblables aux figures qui ont été données par Berenberg-Gossler. Il y a donc lieu d'envisager pour les Lacertiliens deux modes de migration possibles : la voie vasculaire découverte par Pasteels et la voie interstitielle. Ce fait pourrait avoir des implications phylogénétiques intéressantes qui seront envisagées ultérieurement.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) M. M. JARVIS, *Biol. Bull.*, 15, 1908, p. 119.
(2) E. GASPARRO, *Monit. Zool. ital.*, 19, 1908, p. 105.
(3) J.-J. PASTEELS, *Arch. Biol.*, 64, 1953, p. 227.
(4) J.-P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.
(5) P. L. RISLEY, *Z. f. Zellforsch. u. mikr. Anatomie*, 18, 1933, p. 458.
(6) L. MENDIETTA, *Monit. Zool. ital.*, 70-71, 1962-1963, p. 201.
(7) H. BERENBERG-GOSSLER, *Anat. Anz.*, 47, 1914, p. 241.
(8) C. S. SIMKINS et J. J. ASANA, *Quart. J. micr. Sc.*, 74, 1931, p. 132.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences,
1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Production chez le Rat d'anomalies après applications cutanées d'un solvant industriel : la mono-méthyl-formamide.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La mono-méthyl-formamide appliquée en une ou plusieurs fois par badigeonnages sur le tégument de la Ratte gestante provoque, selon la date du traitement, la destruction de la portée ou des anomalies. La plus forte activité tératogène a été observée entre les 10e et 12e jours de la gestation.

De nombreuses observations ont montré que le développement de l'œuf des Mammifères peut être perturbé sous l'influence de divers facteurs externes : chimiques, physiques ou infectieux.

Les données de la tératogenèse expérimentale se sont trouvées confirmées en clinique et les accidents de la thalidomide de même que les embryopathies produites par l'aminoptérine ont montré que des substances bien tolérées par la mère étaient dangeureuses pour la progéniture.

Si l'étiologie médicamenteuse de certaines malformations congénitales ne peut plus être mise en doute, on est en droit de se demander si l'absorption par le tégument de produits chimiques, employés dans l'industrie, n'exercerait pas une action nocive sur l'embryon.

Cette éventualité semble avoir été envisagée pour la première fois par Thiersch (1962) [(2), (3)], et a fait l'objet d'expériences avec la formamide et certains de ses dérivés.

Ces observations ont montré que le badigeonnage cutané de rattes gestantes pendant un ou plusieurs jours déterminait des résorptions embryonnaires ou des malformations.

C'est à la suite de ces résultats et grâce au Professeur Thiersch, qui nous a envoyé la mono-méthyl-formamide, que nous avons pu faire les expériences qui sont rapportées ici.

Toutes les observations ont été faites sur des rattes de lignée Wistar, primipares, d'un poids moyen de 220 g. Les animaux ont été maintenus à une température constante de 20° et nourris avec des comprimés du commerce « Piètrement » supplémentés de verdure et de déchets de viande. La découverte des spermatozoïdes a été considérée comme le premier jour de la gestation dont l'évolution fut contrôlée au moyen de frottis vaginaux quotidiens.

La mono-méthyl-formamide a été étalée, à raison de 3 gouttes, soit sur une surface de 1,5 cm² environ de la peau du dos préalablement épilée, soit sur la queue.

Le badigeonnage a été fait à différentes périodes de la gestation, une seule fois ou pendant plusieurs jours consécutifs comme l'indiquent les tableaux I et II. Ce traitement a été bien supporté et les mères n'ont présenté aucune manifestation pathologique.

TABLEAU I.

Action du mono-méthyl-formamide chez la Ratte gestante.
(Badigeonnage de la peau.)

Dates du traitement.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage de fœtus anormaux.
Témoin	0	9,8	0
8ᵉ jour	100	–	–
9ᵉ »	100	–	–
9ᵉ au 10ᵉ jours	100	–	–
9ᵉ au 11ᵉ »	100	–	–
10ᵉ et 11ᵉ »	75	3,0	100
11ᵉ et 12ᵉ »	25	9,5	42
11ᵉ au 14ᵉ jour	100	–	–
11ᵉ au 16ᵉ »	100	–	–

TABLEAU II.

Action du mono-méthyl-formamide chez la Ratte gestante.
(Badigeonnage de la queue.)

Dates du traitement.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage de fœtus anormaux.
Témoin	0	10,2	0
10ᵉ et 11ᵉ jour	30	8,7	20
10ᵉ et 12ᵉ »	50	10,0	40
11ᵉ et 12ᵉ »	0	10,0	40

Les badigeonnages institués avant l'implantation se sont avérés incompatibles avec la poursuite de la gestation. Il en a été de même lorsque le traitement a été fait entre les 8ᵉ et 10ᵉ jours. A partir de cette date, l'embryotoxicité de la mono-méthyl-formamide s'atténua mais en revanche son action tératogène se manifesta avec un maximum d'intensité. Pour le lot traité les 10ᵉ et 11ᵉ jours, 100 % des fœtus survivants présentaient des malformations apparentes, alors que pour les animaux traités les 11ᵉ et 12ᵉ jours, 42 % des fœtus seulement étaient atteints. La poursuite du traitement pendant 2 à 3 jours supplémentaires a conduit à une destruction totale des fœtus.

Lorsque les badigeonnages sont faits sur la queue on constate également que la période la plus critique pour la manifestation de l'action tératogène se situe entre le 10ᵉ et le 12ᵉ jour de la gestation.

Dans leurs grandes lignes, les résultats sont sensiblement analogues que le badigeonnage soit fait sur la peau du dos ou au niveau de la queue. On note cependant que les effets embryotoxique et tératogène sont plus marqués lorsque les applications sont faites sur le tégument dorsal. Cette

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Fœtus de rats de 20 jours. Deux sont hypotrophiques avec gros encéphalocèle. Le troisième est de taille normale.

Fig. 2. — Fœtus de rats de 20 jours avec cloque sur le sommet du crâne.



Fig. 1.



Fig. 2.

Planche II.

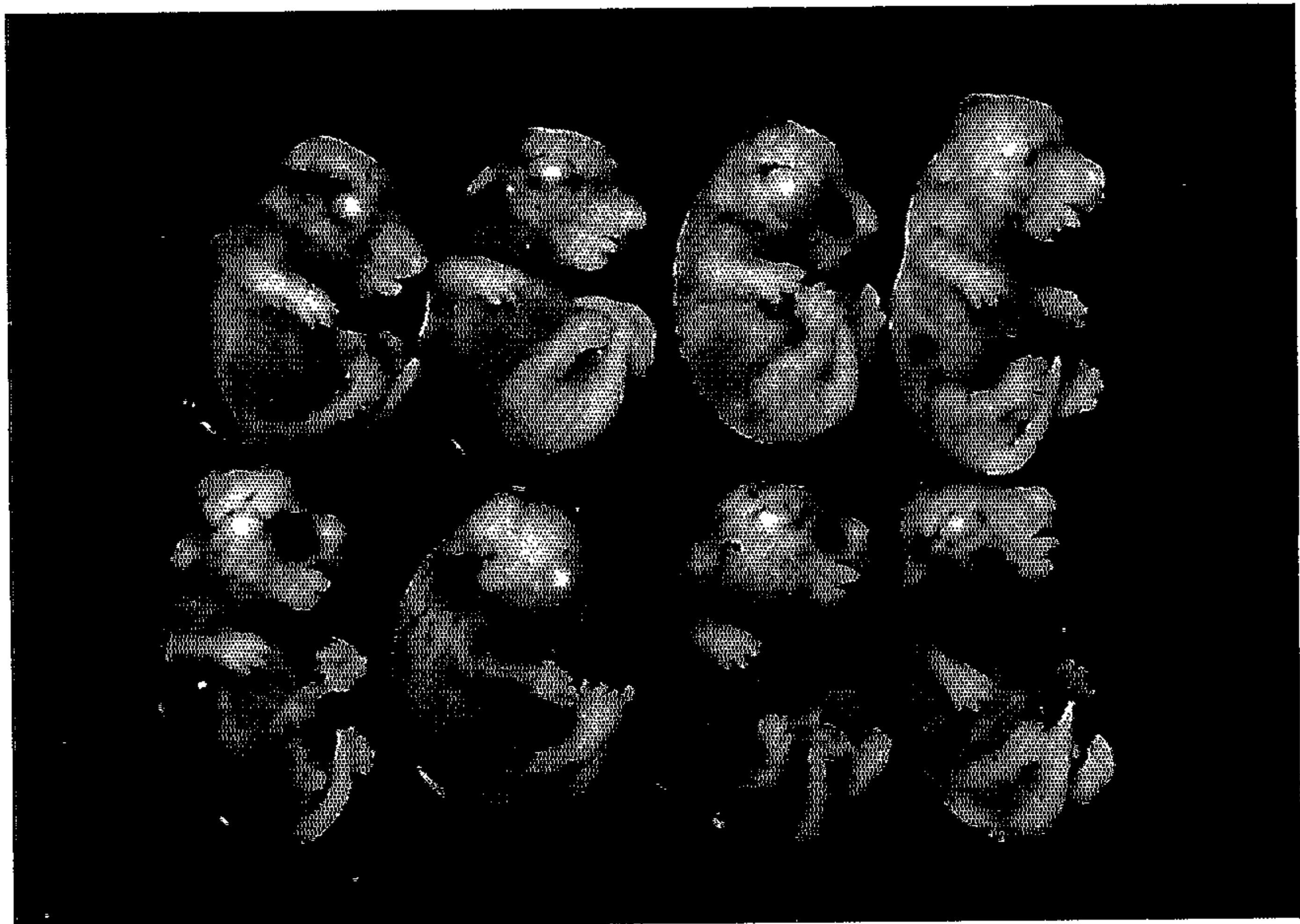


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Portée de rats œdémateux avec suffusions sanguines.
Fig. 4. — Rats œdémateux avec larges sacs abdominaux remplis de sang.

différence quantitative est vraisemblablement liée à une plus forte absorption du produit consécutive aux lésions cutanées dues à l'épilation.

Les anomalies produites par la mono-méthyl-formamide revêtent un aspect hétérogène. Elles intéressent le système nerveux, les viscères et le squelette. A côté des rares exencéphalies, on observe le plus souvent des encéphalocèles de degrés variés. Les atteintes les plus légères sont marquées uniquement par une petite cloque siégeant au sommet du crâne. Un des accidents caractéristiques et fréquents consiste en un œdème généralisé avec suffusions sanguines. Celles-ci siègent sur la tête et la face et s'étendent à la majeure partie du dos (*fig.* 1 à 4).

Dans leurs grandes lignes nos résultats confirment les observations de Thiersch (1962) [(2), (3)] et celles qui viennent d'être rapportées par Oetell (1965) (4).

Expérimentant sur les rats de lignée Sprague Dawley, ces auteurs ont noté des effets embryotoxiques et tératogènes après application cutanée de mono-méthyl-formamide. La période tératogène la plus sensible dans cette lignée se situe entre le 12e et le 13e jour.

Les observations rapportées ici fournissent un nouvel exemple d'une différence de sensibilité de l'organisme maternel et fœtal à l'action toxique des substances chimiques. De très faibles quantités de mono-méthyl-formamide, de l'ordre de 0,15 cm^3, qui apparemment n'ont exercé aucune action nocive sur la mère ont été capables selon la date d'application de détruire toute la portée ou de provoquer des résorptions et un fort pourcentage d'anomalies.

Mais le fait le plus marquant qui ressort de ces résultats est la possibilité d'atteindre la progéniture par le simple contact cutané d'un produit nocif appliqué au cours de la gestation.

L'extension de telles recherches à d'autres espèces et à d'autres substances paraît souhaitable.

S'il est encore impossible de prévoir les effets de la mono-méthyl-formamide sur l'embryon humain, il semble utile, lors des enquêtes sur l'étiologie des malformations congénitales, de rechercher aussi la nature des substances chimiques avec lesquelles les femmes ont pu être en contact au cours de leur grossesse.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Catelon.

(2) J. B. Thiersch, *J. Reprod. Fert.*, 4, 1962, p. 219.
(3) J. B. Thiersch, Communication personnelle, 1962.
(4) H. Oetell et H. Frohberg, Rapport au 4e Congrès International de Médecine préventive, Vienne (Autriche), 1965, p. 331.

(*Laboratoire d'Embryologie* et *Clinique Baudelocque*,
Faculté de Médecine, Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La culture* in vitro *d'embryons de* Periplaneta americana *privés de leur vitellus.* Note (*) de MM. **Théodore Lender** et **Kenneth R. S. Fisher**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des embryons de *Periplaneta americana*, privés de leur vitellus, sont cultivés sur milieu gélosé contenant une solution salée, de la peptone, de l'extrait d'embryon de Poulet, du sérum de Cheval. La survie est conditionnée par la présence de la séreuse. L'ectoderme s'autodifférencie. L'entomésoderme ne se différencie que s'il est recouvert dorsalement par l'ectoderme.

La culture *in vitro* d'embryons d'insectes a été faite pour la première fois par Slifer (1934) (1). Récemment Seidel et Koch (1964) (2), G. Krause et J. Krause (1964) (3) ont publié leurs résultats de la culture en goutte pendante des embryons d'insectes privés de leur vitellus. La culture organotypique est un moyen élégant d'analyse des phénomènes de la morphogenèse. Aussi avons-nous pensé à adapter le milieu de culture utilisé pour les gonades d'insectes (Lender et Duveau-Hagege, 1963) (4) à la culture des embryons de *Periplaneta americana*.

Méthode. — Les cultures sont faites en salière sur milieu gélosé suivant la méthode de Wolff et Haffen (1952) (5). Le milieu de culture a la composition suivante :

Solution standard (*) à 0,5 % de gélose	2 vol
» » à 2 % de peptone	1 »
Sérum de Cheval Difco	1 »
Extrait d'embryon de Poulet Difco dissous dans la solution standard...	1 »
25 000 U. I. de pénicilline pour 20 ml de milieu	–

(*) Composition de la solution standard : H_2O bidistillée, 1000 ml; KCl, 5,5 g; $CaCl_2$, 0,6 g; $MgCl_2, 6H_2O$, 1 g; $MgSO_4, 7H_2O$, 5,5 g; NaH_2PO_4, 1 g; tréhalose, 1,6 g.

Les embryons mis en culture sont âgés de 13 jours. La blastocinèse est en train de se faire. (Le développement normal dure en moyenne 32 jours à 26°.) Les embryons sont stérilisés et éclaircis suivant la technique de Slifer (1945) (6). Le chorion est enlevé. L'embryon est séparé plus ou moins complètement de la séreuse et de l'amnios. Après élimination de tout le vitellus, les embryons sont placés sur le milieu de culture. Les salières lutées à la paraffine sont conservées à 30°.

Résultats. — 1° *Survie.* — Les 130 embryons cultivés ont bien survécu pendant 12 jours en moyenne. Les plus longues survies ont été de 18 jours. Ces embryons ont donc atteint l'âge normal d'éclosion. Celle-ci n'a pas été obtenue en culture. Mais il semble que l'embryon subit une mue en culture, car sur les coupes histologiques on retrouve des fragments de l'exuvie.

Extérieurement les embryons n'augmentent pas de taille mais ils continuent à se différencier. Les yeux se pigmentent, les segments de la tête se condensent et s'isolent du thorax. Au moment de la mise en culture la région dorsale est ouverte du cou jusqu'au 8e segment abdominal. En culture les bords de l'amnios se resoudent. Sous cette fermeture dorsale

provisoire s'édifie la paroi dorsale par mouvement vers le haut des parois ectodermiques latérales. En général la fermeture dorsale est incomplète à la limite du thorax et de l'abdomen. La survie et la formation de la paroi ectodermique dorsale dépendent de la présence d'au moins un tiers de la séreuse. En son absence chez un embryon cultivé pendant 11 jours la fermeture dorsale est très incomplète et les cellules des tissus ont des noyaux pycnotiques. Ces constatations confirment les observations de Grellet (1965) (7) sur *Scapsipedus marginatus*.

2° *Différenciation*. — La différenciation des dérivés ectodermiques est toujours bonne en culture *in vitro*.

Les cellules de l'épiderme deviennent palissadiques et sécrètent la cuticule. Le système nerveux s'individualise. L'intestin antérieur et postérieur acquièrent leur structure larvaire. La différenciation des dérivés entomésodermiques ne se produit que s'ils sont recouverts par l'ectoderme. Seidel, Bock et Krause (1940) (8) et Haget (1950) (9), par cautérisation de l'ectoderme ont obtenu le même résultat, respectivement chez *Chrysopa perla* et chez *Leptinotarsa decemlineata*. Sous l'ectoderme les muscles se différencient, les sacs cœlomiques disparaissent, les cellules sanguines se forment. En l'absence de l'ectoderme on voit seulement des cellules mésenchymateuses non différenciées. Dans toutes les expériences le cœur dorsal est incomplètement formé probablement parce que dans la région dorsale médiane la paroi ectodermique est encore trop mince. Mais les muscles aliformes apparaissent.

Au moment de l'explantation le tube digestif moyen est présent sous forme d'un cordon cellulaire plein. Le soulèvement des bords latéraux ne se fait qu'en présence d'une bonne fermeture dorsale. Mais ce tube digestif conserve des caractères embryonnaires.

Les tubes de Malpighi se forment dans le 7e segment abdominal. Leur différenciation ne se produit que si l'ectoderme dorsal existe dans ce segment, ce qui suggère que ces formations seraient d'origine entomésodermique.

Donc en culture *in vitro*, l'ectoderme manifeste son pouvoir d'autodifférenciation tandis que les dérivés de l'entomésoderme n'apparaissent que si ce feuillet est recouvert par de l'ectoderme.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) E. H. Slifer, *J. exp. Zool.*, 67, 1934, p. 137-157.
(2) F. Seidel et P. Koch, *Embryologia*, 8, 1964, p. 200-222.
(3) G. Krause et J. Krause, *Wilhelm Roux' Arch. Entwickl-Mech. Org.*, 155, 1964, p. 451-510.
(4) Th. Lender et J. Duveau-Hagege, *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 1-22.
(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.
(6) E. H. Slifer, *Science*, 102, 1945, p. 282.
(7) P. Grellet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5100.
(8) F. Seidel, E. Bock et G. Krause, *Naturwiss.*, 28, 1940, p. 433-446.
(9) A. Haget, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1788.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Associations en chimères entre l'Axolotl et diverses espèces de Triton.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Louis Gallien.

La soudure d'hémi-embryons complémentaires entre l'Axolotl et les Tritons alpestre, palmé ou vulgaire permet d'obtenir des chimères viables.

Nous avons indiqué dans les précédentes Notes [(1), (2)], la possibilité d'associer en chimère deux germes différents chez les Amphibiens Urodèles. Les animaux obtenus sont viables pour les diverses combinaisons entre *Pleurodeles waltlii* Michah., *Triturus alpestris* Laur., *Triturus helveticus* Razoumowsky (Triton palmé) et *Triturus vulgaris* L.. Les chimères entre *Pleurodeles waltlii* et *Ambystoma mexicanum* Shaw (Axolotl), sont rapidement létales.

De nouvelles associations ont été réalisées entre les trois espèces précédentes de Triton et l'Axolotl. L'intervention pratiquée au stade du bourgeon caudal, permet d'associer un hémi-embryon antérieur de Triton avec un hémi-embryon postérieur d'Axolotl ou, inversement, une région antérieure d'un germe d'Axolotl avec la région postérieure complémentaire d'un germe de Triton.

Chimères antéro-postérieures, Triton alpestre-Axolotl. — Cinq de ces chimères ont atteint l'âge de 5 mois, mais la déformation des animaux qui intervient fréquemment au niveau de la limite entre les deux hémi-larves, ne permet pas leur évolution ultérieure (*fig.* 5). Cependant, l'une d'entre elles particulièrement bien équilibrée, s'est métamorphosée à 3 mois et demi (*fig.* 1). Elle est encore parfaitement viable à l'âge de 13 mois et mesure 72 mm. La métamorphose de la partie antérieure Triton alpestre a déterminé une métamorphose rigoureusement synchrone de la partie postérieure Axolotl (*fig.* 2).

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Chimère antéro-postérieure Triton alpestre-Axolotl âgée de 3 mois, peu avant la métamorphose. La partie Triton comprend la tête et les membres antérieurs.

Fig. 2. — Même animal que le précédent à l'âge de 12 mois et métamorphosé.

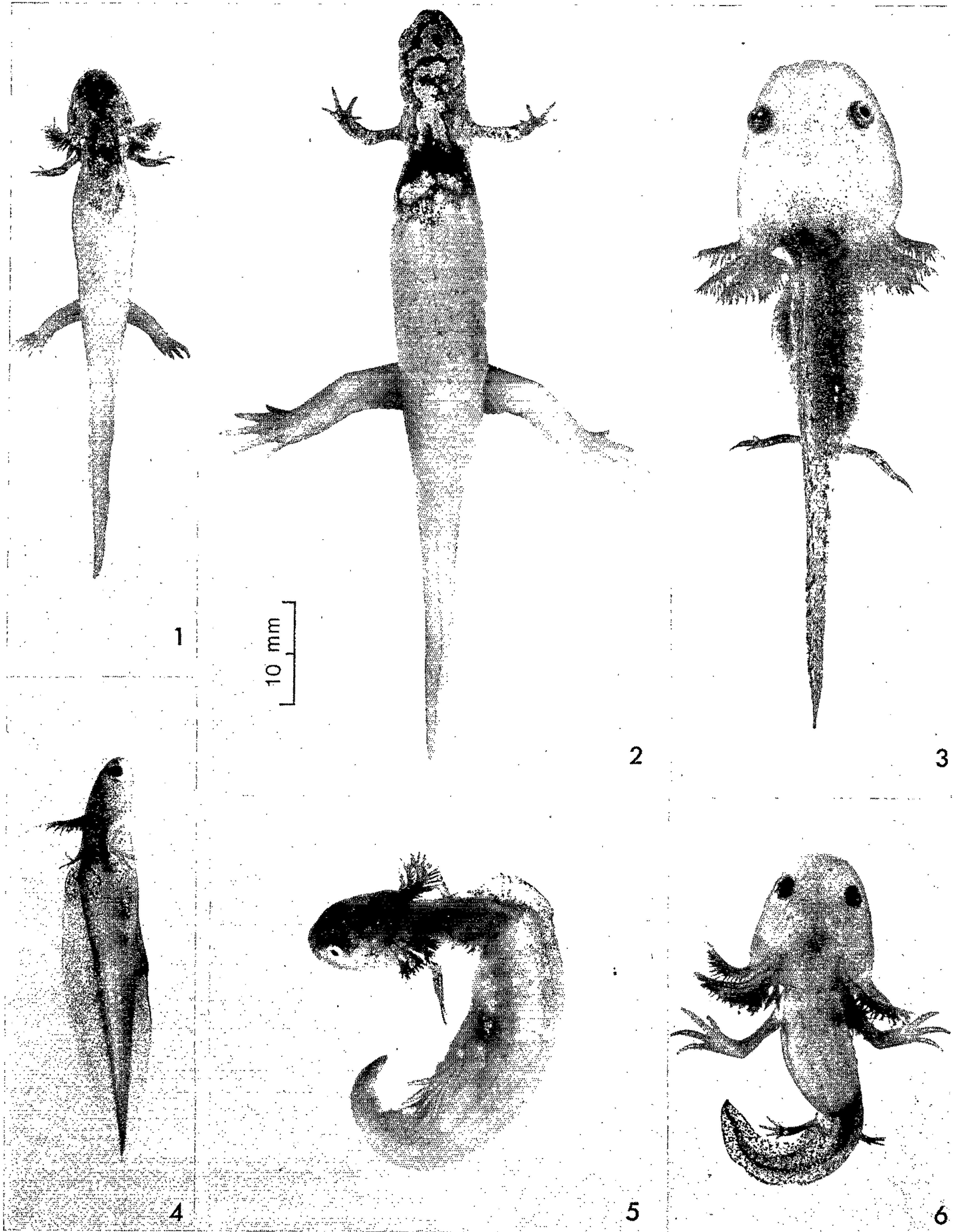
Fig. 3. — Chimère antéro-postérieure Axolotl-Triton alpestre à 12 mois. Comparer avec la figure précédente qui pourrait être la chimère réciproque.

Fig. 4. — Vue latérale d'une chimère antéro-postérieure Triton palmé-Axolotl à 3 mois, avant la métamorphose.

Fig. 5. — Chimère antéro-postérieure Triton alpestre-Axolotl âgée de 3 mois, peu viable par suite de la soudure défectueuse entre les deux parties hétérogènes.

Fig. 6. — Chimère antéro-postérieure Axolotl-Triton alpestre à 12 mois. Animal bien viable malgré le déséquilibre quantitatif entre la région antérieure Axolotl et la région postérieure Triton alpestre.

Toutes les figures sont à la même échelle.


1
10 mm
2
3
4
5
6

Chimères antéro-postérieures, Axolotl-Triton alpestre. — Quatre chimères, inverses de l'association précédente, ont dépassé l'âge de 4 mois, l'une d'elles a vécu 12 mois et mesurait 64 mm (*fig.* 3).

Une autre, actuellement âgée de 13 mois, est bien viable malgré le déséquilibre quantitatif entre la région antérieure Axolotl et la région postérieure Triton alpestre (*fig.* 6). Dans ce type d'association, la chimère demeure à l'état larvaire puisque la métamorphose de l'Axolotl ne se produit pas dans les conditions habituelles. On obtient ainsi, même après plus d'une année, la persistance de l'état larvaire chez le Triton alpestre alors que la métamorphose s'effectuerait normalement à 3 mois et demi.

Chimères antéro-postérieures, Triton palmé-Axolotl et Triton vulgaire-Axolotl. — L'association entre un hémi-embryon antérieur de Triton palmé ou de Triton vulgaire avec un hémi-embryon postérieur d'Axolotl est celle qui semble le plus facilement réalisable (*fig.* 4). Bien viables à l'état larvaire, ces chimères sont ensuite délicates à élever une fois métamorphosées, elles sont alors âgées de 3 mois et demi et mesurent 35 à 40 mm. Nous avons déjà signalé cette difficulté à propos de l'association entre le Triton palmé et le Pleurodèle, les animaux refusent de s'alimenter, ils ont le même comportement que le Triton palmé ou le Triton vulgaire après la métamorphose. Les 11 chimères ayant atteint ce stade n'ont pas dépassé l'âge de 5 mois.

La chimère issue de l'association entre un hémi-embryon antérieur d'Axolotl avec un hémi-embryon postérieur de Triton palmé ou de Triton vulgaire, n'a pas été élevée au-delà d'un mois. Si les phénomènes d'intolérance ne sont pas à négliger dès les premiers stades larvaires comme l'atteste l'ascite des très jeunes chimères, l'échec tient davantage aux difficultés techniques de l'intervention. La cicatrisation d'une tête d'embryon d'Axolotl sur un corps d'embryon de Triton, est toujours aléatoire par suite de la différence de taille entre les germes. La soudure au niveau des régions cardiaque et hépatique s'opère mal, elle est souvent le siège d'un important œdème qui gagne par la suite toute la région céphalique de la chimère.

D'une manière générale, la plus grande mortalité après l'intervention chirurgicale permettant d'associer une partie d'embryon de Triton avec la région complémentaire d'un embryon d'Axolotl, se situe au moment de la prise de nourriture. Les hémi-embryons associés cicatrisent dans les 3 h qui suivent l'opération. L'ascite se manifeste une semaine plus tard, elle est due partiellement aux réactions d'intolérance mais surtout aux dommages subis par le feuillet endodermique lors de la séparation en deux du germe. La masse du vitellus qui constitue l'essentiel de l'endoderme est encore peu différenciée par rapport à l'ectoderme et au mésoderme, les structures se trouvent davantage dissociées et la cicatrisation entre deux feuillets endodermiques hétérogènes s'avère très difficile. Les éléments vitellins épars dans la lumière de l'ébauche digestive, seront à

l'origine de l'œdème ventral. Le pourcentage d'animaux atteignant la prise de nourriture ne peut être indiqué, de nombreux facteurs interviennent dans la réussite de l'expérience, le plus important semble être une intolérance précoce selon les pontes envisagées. La cicatrisation se fait toujours mais certaines séries expérimentales, à partir d'une ponte bien définie, sont inéluctablement vouées à l'échec deux à trois semaines plus tard.

Toutes les chimères antéro-postérieures, Triton-Axolotl, présentent une migration des cellules pigmentaires de la région antérieure Triton vers la région postérieure Axolotl. Les chimères étant réalisées avec des Axolotls dépigmentés, on observe de nombreux mélanophores dans les tissus larvaires de l'Axolotl au voisinage de la zone de soudure (*fig.* 1, 4 et 5). Après la métamorphose, la présence des cellules pigmentaires de Triton se marque par des plages noirâtres (*fig.* 2). Par contre, lorsque le Triton constitue la région postérieure de la chimère, on n'observe jamais la migration des cellules pigmentaires vers la région antérieure Axolotl (*fig.* 3 et 6).

Conclusion. — La tolérance entre l'Axolotl et diverses espèces de Triton s'avère possible dans les associations chimères envisagées. La combinaison antéro-postérieure Triton-Axolotl s'obtient plus facilement que l'association inverse Axolotl-Triton. Dans les deux types de chimères, les phénomènes d'intolérance se marquent initialement au cours de la deuxième et troisième semaine après l'opération, avant le stade correspondant à la prise de nourriture. Une nouvelle crise apparaît ensuite à l'approche et pendant la métamorphose. Les animaux qui dépassent ce stade critique, bien que très fragiles, peuvent être considérés comme viables.

(*) Séance du 21 juin 1965.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3901.
(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5725.

(*Laboratoire de Biologie animale* II *de la Faculté des Sciences*
12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'élimination urinaire et fécale de quelques cations chez le Lérot* (Eliomys quercinus *L.*). Note (*) de M. **Henri Garcin**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Un des aspects de la préparation automnale des lérots à l'hibernation est une plus grande rétention par l'organisme de calcium et magnésium (la nourriture disponible étant la même, la teneur des excréments en calcium et magnésium est beaucoup plus faible en automne qu'au printemps). Au moment du réveil, il y a, pendant une semaine environ, une plus grande élimination urinaire de calcium, magnésium et sodium, l'élimination de ces éléments s'accompagnant d'une augmentation du volume urinaire.

Le milieu intérieur des hibernants subissant au cours de l'hiver de nombreuses modifications, il était intéressant de voir si les variations de sa constitution ionique étaient liées à des variations de l'excrétion de ces ions. Très peu d'auteurs se sont attachés à cet aspect du métabolisme des hibernants. Hong ([1]) a mis en évidence chez le Spermophile en hibernation l'émission d'une urine peu abondante et diluée ainsi que la dissociation entre l'élimination des ions Cl^- et celle de l'eau. Toujours chez les Spermophiles en hibernation, Hester et Hoffman ([2]) ont précisé qu'il y avait une rétention sélective du sodium, du potassium et du chlore, alors que la rétention du magnésium est limitée; d'autre part, ces auteurs ont montré que, à mesure que l'hibernation se prolonge, le volume d'urine produit et sa concentration en ces ions diminuent. Denyes et Hassett ([3]) ont vu chez les Hamsters exposés au froid une augmentation de l'élimination urinaire du potassium. Enfin, pour Eliassen ([4]), les teneurs en sodium de l'urine, du sérum et des cellules musculaires de Hérisson sont constantes au cours de l'année alors que celles en potassium varient mais de la même façon (augmentation en hiver).

Le travail qui est présenté ici concerne l'excrétion des ions Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+ et K^+ par le Lérot (*Eliomys quercinus* L.) et porte sur l'ensemble du cycle saisonnier.

Technique. — Pour être valable, une telle étude doit être rigoureusement quantitative, d'où la nécessité de recueillir séparément la totalité de l'urine et des excréments. Les cages à métabolisme classiques se sont révélées insuffisantes, car les causes d'erreurs restent grandes par suite d'une évaporation intense et de la macération des excréments dans l'urine. Aussi nous avons utilisé le dispositif suivant : on fixe sous le plancher grillagé d'une cage à oiseau un tulle de nylon choisi de telle sorte que les mailles arrêtent les excréments (tout en étant aussi grandes que possible, afin de ne pas retenir trop d'urine par capillarité). L'ensemble repose sur une cuve en tôle émaillée dont la surface est légèrement plus grande que la cage (de façon à recueillir les projections latérales d'urine et d'excréments) et contenant de l'huile de paraffine.

Les animaux sont nourris quotidiennement de pommes, châtaignes, graines de tournesol et eau.

Toutes les 24 (ou 48) h les excréments et l'urine sont recueillis quantitativement, les tulles récupérés et lavés dans HCl à 5 %, puis rincés à l'eau distillée. Les eaux de lavage permettront de déterminer ultérieurement le volume d'urine perdu par évaporation sur le tulle.

Les excréments sont desséchés à l'étuve à vide, pesés, puis incinérés au four électrique. Les cendres sont pesées et mises en solution dans HCl à 10 %.

Ca^{++} et Mg^{++} de l'urine et des cendres sont dosés par complexométrie, Na^{+} et K^{+} au photomètre à flamme.

Résultats. — 1° *Urine*. — *a*. D'octobre à décembre, si les lérots ont à leur disposition une nourriture abondante, ils n'entrent pas immédiatement en hibernation et leur élimination urinaire au froid ne diffère pas d'une façon significative de ce qu'elle est à + 22°C.

Élimination urinaire quotidienne par gramme de poids vif.

	20 animaux à + 22°C.	7 animaux à + 6°C.	Comparaison statistique des deux moyennes.
Volume urinaire (cm^3).......	0,27	0,33	$P > 0,10$
Ca^{++} (μg)..................	5,9	5,0	$P > 0,10$
Mg^{++} (μg).................	16,5	16,9	$P > 0,50$
Na^{+} (μg)...................	8,2	9,0	$P > 0,50$
K^{+} (μg)...................	632	418	$0,05 > P > 0,02$

A cette saison, cependant, l'hibernation peut être obtenue en soumettant les animaux à l'action conjuguée du froid et du jeûne [*cf.* observations faites en été sur les mêmes animaux par Lachiver et Kayser ([5])].

b. A partir de janvier, même avec une nourriture abondante, les lérots exposés au froid hibernent rapidement et ceux qui sont placés à des températures voisines de + 15°C deviennent facilement hypothermiques. Ne connaissant pas alors le temps exact pendant lequel l'urine recueillie a été émise, nous ne pouvons plus calculer l'élimination quotidienne en microgrammes. Nous comparerons donc la teneur moyenne en ions des échantillons recueillis (6 animaux) avec la teneur moyenne de l'urine en automne à + 22°C. Celle-ci :

$$\frac{\text{Moyenne élimination quotidienne } (\mu g/g)}{\text{Volume urine émis quotidiennement } (cm^3/g)}$$

soit pour le Ca : 5,9/0,27; pour le Mg : 16,5/0,27; pour le Na : 8,2/0,27 et pour le K : 632/0,27.

Teneur de l'urine (μg/cm^3).	Urine précédant l'entrée en hibernation (nourriture habituelle, température ambiante : + 7°C).	Urine récupérée en automne à la température ambiante de + 22°C.	Comparaison statistique des deux moyennes.
Ca^{++}...........	11,5	22	$P < 0,01$
Mg^{++}...........	60	61	$P > 0,50$
Na^{+}............	54,5	30	$0,05 > P > 0,02$
K^{+}.............	1350	2340	$P < 0,01$

Ainsi l'urine émise pendant les quelques heures précédant l'entrée en hibernation présente, au point de vue constitution ionique, quelques modifications : plus pauvre en calcium et potassium, plus riche en sodium.

c. Pendant les périodes d'hibernation profonde (températures rectales peu différentes de + 7°C ou + 8°C) les lérots n'urinent pas spontanément mais si on les manipule ils émettent souvent quelques gouttelettes d'urine.

d. Après plusieurs jours ininterrompus d'hibernation profonde, les animaux sont réveillés par manipulation puis mis à l'étuve à + 22°C. On constate que, pendant les premiers jours faisant suite à l'hibernation,

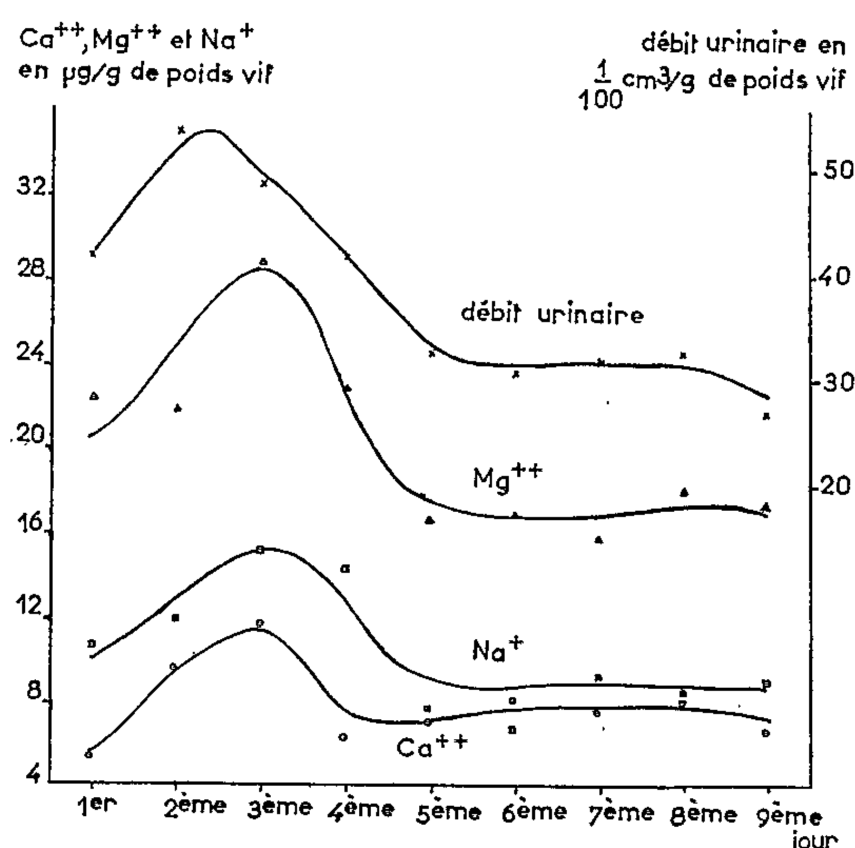


Fig. 1. — Élimination urinaire des lérots au cours des premiers jours suivant le réveil printanier.

il y a une augmentation du volume urinaire quotidien s'accompagnant d'une augmentation de l'élimination quotidienne de Ca, Mg et Na. Cette augmentation est maximale au 3-4ᵉ jour et ne s'étend pas au-delà d'une dizaine (*fig.* 1).

Élimination urinaire par gramme de poids vif et par jour.

	1er jour.	2e jour.	3e jour.	4e jour.	5e jour.	6e jour.	7e jour.	8e jour.	9e jour
Débit urinaire (cm³)....	0,42	0,54	0,49	0,42	0,33	0,31	0,32	0,33	0,27
Ca (µg)......	5,4	9,6	11,7	6,4	7,1	8,2	7,6	8,1	6,9
Mg (µg).....	22,2	21,7	28,8	22,8	16,5	16,9	15,7	18,0	17,5
Na (µg)......	10,5	11,9	15,0	14,2	7,7	6,8	9,2	8,5	9,0
K (µg)......	401	408	383	377	402	323	331	351	282

Remarque. — La teneur en potassium est seulement les 2/3 de la valeur observée en automne. Cette baisse semble devoir être rattachée à une modification du régime alimentaire. En effet, on constate que les lérots, très friands de châtaignes en octobre et novembre, ne les consomment qu'excep-

tionnellement en plein hiver et au printemps et leur préfèrent des aliments moins riches en potassium (pommes, tournesol).

2° *Excréments.* — *a.* Le rapport

$$\frac{\text{Poids sec quotidien d'excréments}}{\text{Poids corporel}}$$

permet de chiffrer d'une façon satisfaisante la consommation alimentaire des animaux. L'établissement de ce rapport traduit bien l'observation que les lérots consomment beaucoup plus d'aliments en automne (61 mg d'excréments par gramme de poids vif) qu'au début du printemps (20 mg d'excréments par gramme) alors qu'ils sortent très amaigris de plusieurs semaines d'hibernation. Les animaux ne gagnent d'ailleurs pas de poids au cours des 2 ou 3 semaines qui suivent le réveil.

On peut constater d'autre part que, pour les lérots, l'exposition au froid non suivie d'hibernation (en octobre-novembre) n'entraîne pas une augmentation de la consommation alimentaire (32 mg d'excréments par gramme), contrairement à ce qui a été signalé par Farrand et Folk [6] pour les hamsters.

b. Les teneurs en calcium et magnésium des excréments diffèrent d'une façon très significative ($P < 0{,}01$) en automne et au printemps :

	Automne (20 mesures).	Printemps (35 mesures).
$\frac{\text{Ca fécal }(\mu\text{g})}{\text{Poids sec d'excréments (mg)}}$	2,52	4,56
$\frac{\text{Mg fécal }(\mu\text{g})}{\text{Poids sec d'excréments (mg)}}$	2,92	4,88

Cela se traduit pour l'organisme en automne par un gain très important de calcium, un peu moindre de magnésium sans qu'on puisse toutefois préjuger du mécanisme en cause (soit une absorption intestinale plus grande en automne, soit une excrétion intestinale plus grande de ces éléments au printemps).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 137-150.
(2) *Amer. Zool.*, 4, 1964, p. 295-296.
(3) *First International Symposium on natural hibernation*, 1960, p. 437.
(4) *Arb. Univ. Bergen*, 1963, Mat.-Naturv., série n° 6.
(5) *C. R. Soc. Biol. Fr.*, 152, 1958, p. 121.
(6) *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 35-36.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 40, rue Lamartine, Talence*, 33.)

PHYSIOLOGIE. — *Effet Doppler et mesure du débit sanguin.* Note (*) de MM. **Paul George, Léandre Pourcelot, Claude Fourcade, Clément Guillaud** et **Jacques Descotes**, transmise par M. Bernard Halpern.

Le procédé décrit permet la mesure directe et instantanée, par simple contact mécanique, du débit sanguin dans un vaisseau non ouvert ou dans une canalisation de circulation extra-corporelle.

Les applications biologiques des ultrasons ont connu récemment, et surtout au Japon, un essor considérable. Le principe général des méthodes de diagnostic consiste à étudier les modalités de réflexion ou de transmission d'un signal ultrasonore. L'écho donné par un organe immobile permet de détecter la situation de l'organe, ses déformations ou la présence d'une tumeur. Celui réfléchi par un corps en mouvement précise la vitesse et l'amplitude du mouvement. Dans le cas particulier de la mesure du débit sanguin, deux phénomènes différents sont utilisables. D'une part, la propagation des ultrasons dans un milieu en mouvement dépend de la vitesse du son dans ce milieu et de la vitesse de déplacement du milieu, et la mesure du débit se ramène alors à la mesure d'un « temps de transit » [(1), (2)]. D'autre part, les ultrasons réfléchis par des particules en mouvement subissent une variation de fréquence qui est fonction de la vitesse des particules : effet Doppler; il faut alors mesurer une variation de fréquence. Cette application de l'effet Doppler à la mesure du débit sanguin a été signalée par Satomura (3) et par Kato (4), mais à part les travaux de Franklin (5), elle ne semble pas avoir été utilisée jusqu'ici. Nous avons repris cette méthode, et les premiers résultats sont encourageants.

Principe de la mesure et appareillage. — Les ultrasons réfléchis par des particules en mouvement dont la vitesse v fait un angle θ avec la direction du faisceau incident subissent par effet Doppler une variation de fréquence :

$$\Delta N = \frac{2v\cos\theta}{\lambda},$$

λ étant la longueur d'onde des ultrasons dans le milieu considéré. Le sang, constitué de globules en suspension dans un liquide, se prête parfaitement à la méthode. Lorsqu'il se déplace dans une canalisation de section donnée on peut mesurer le débit par une mesure de ΔN.

Le débit-mètre réalisé comprend un oscillateur à 3 MHz, piloté par quartz, alimentant un disque piézoélectrique, qui constitue l'émetteur. Les ultrasons réfléchis par les globules, ainsi qu'une partie des ultrasons incidents sont reçus sur un disque identique au précédent, qui fournit un signal haute fréquence modulé en amplitude à la fréquence ΔN. Après amplification et démodulation, cette fréquence ΔN est mesurée avec un

fréquence-mètre qui délivre également une tension continue proportionnelle à la fréquence et commandant un enregistreur.

La tête de mesures (*fig.* 1) est constituée par un bloc de « plexiglas » dans lequel les disques piézoélectriques sont fixés à l'aide d'une résine acrylique. L'artère est logée dans une rainure située entre l'émetteur et le récepteur, et fermée par une tirette mobile. Les dimensions extrêmes de la tête de mesures sont de l'ordre de 20 mm.

Résultats. — Les sondes réalisées peuvent se poser aussi bien sur un vaisseau exposé que sur une tubulure plastique de circulation extra-corporelle. Les courbes d'étalonnage sont linéaires et seule la pente varie avec le calibre des sondes. Toutes ont été établies expérimentalement avec



Fig. 1.

du sang. Mais nous avons pu vérifier que la fréquence mesurée dépend uniquement de la vitesse des particules, et non de leur nombre ou de leur nature. Une courbe d'étalonnage établie avec une suspension aqueuse d'amidon est strictement superposable à celle obtenue avec le sang.

Les mesures correspondant à un vaisseau donné sont reproductibles avec une précision de l'ordre de 5 %. Pour un diamètre extérieur identique, les variations dues à l'épaisseur de la paroi artérielle semblent peu importantes, et l'on retrouve des résultats comparables chez des sujets différents. En circulation extra-corporelle, la précision est très grande. Le débit le plus faible que nous ayons pu mesurer est de 5 cm^3/mn pour une section utile de 7 mm^2.

L'indication donnée par le fréquence-mètre correspond, à chaque instant, à la valeur moyenne de la vitesse de cheminement des hématies, vitesse qui est plus grande au centre du vaisseau qu'au contact de ses parois. Néanmoins, la réponse est instantanée et, sur un enregistreur

rapide, il est aisé de suivre les variations systoliques du débit artériel. Enfin, la puissance dissipée par la sonde, de l'ordre de 0,25 W, ne provoque pas d'hémolyse, ce que nous avons vérifié en plaçant du sang pendant 24 h dans un faisceau d'ultrasons.

Nos essais ont porté sur des chiens anesthésiés. La figure 2 montre la variation de débit moyen dans une carotide après injection de 2 cg de papavérine. La figure 3 représente les variations du débit fémoral au cours d'un clampage et déclampage de l'artère. Nous avons essayé de faire des mesures répétées en laissant une sonde à demeure sur un vaisseau. C'est ainsi que nous avons étudié les variations de débit dans l'artère hépatique

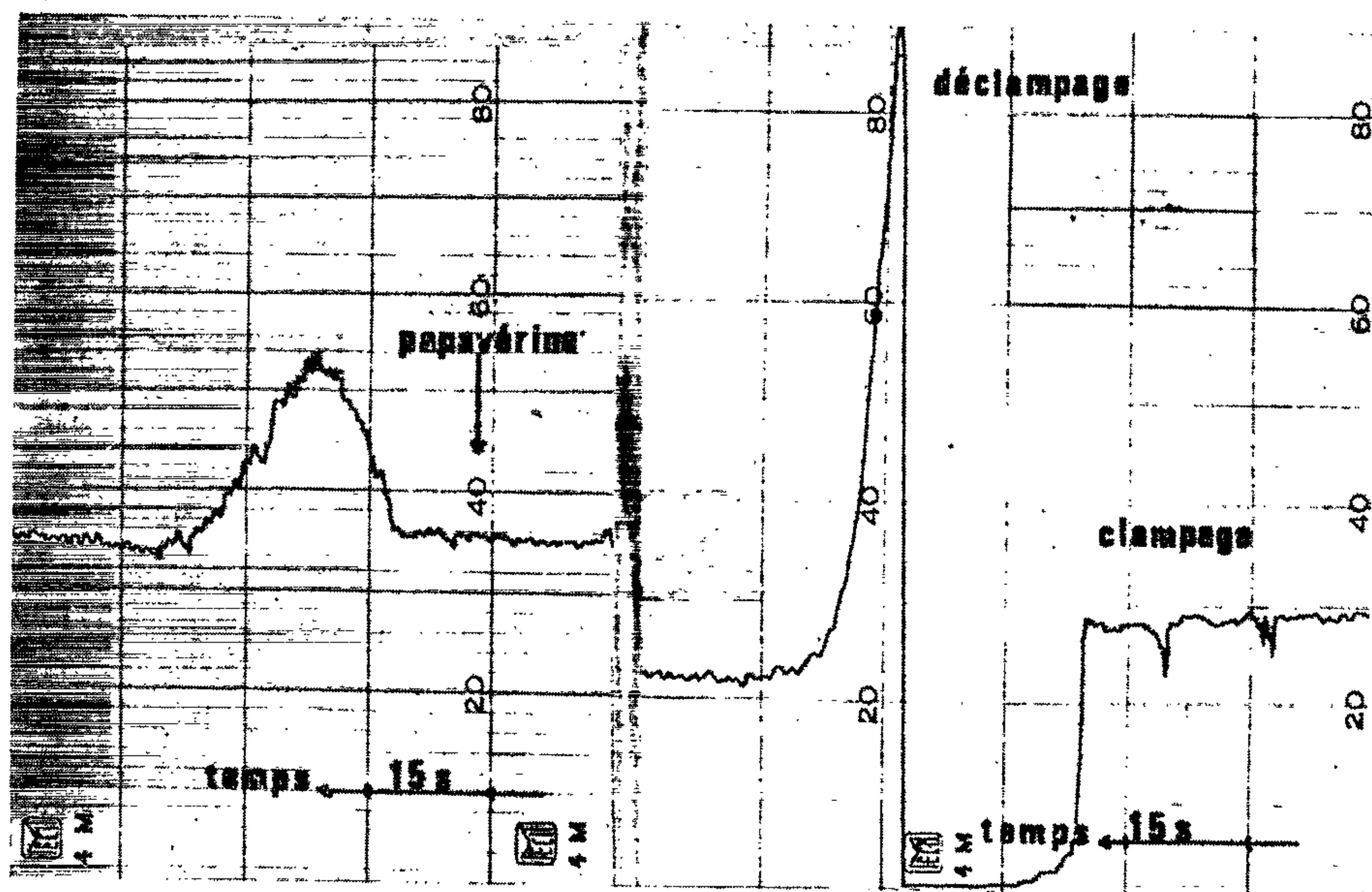


Fig. 2. Fig. 3.

après transplantation orthotopique du foie. Enfin, chez l'Homme, nous avons pu mesurer avec précision le débit d'un shunt artérioveineux en téflon que portait un malade soumis à des séances répétées d'épuration extra-rénale.

Intérêt de la méthode. — Le débit-mètre à effet Doppler présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres débit-mètres.

Sur des vaisseaux non sectionnés, il donne des résultats beaucoup plus précis que le débit-mètre thermique et il est beaucoup plus simple que le débit-mètre électromagnétique ou que celui à ultrasons mesurant le « temps de transit ».

En chirurgie extra-corporelle, la mise en place des têtes de mesures ne nécessite pas d'interruption du circuit, elles peuvent être placées sur des canalisations isolantes et il n'y a pas d'électrodes en contact avec le sang.

Notons, par contre, que le débit-mètre à effet Doppler n'indique pas le sens d'écoulement, ce qui peut dans certains cas, constituer un inconvénient.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) D. L. FRANKLIN, D. W. BAKER, R. M. ELLIS et R. F. RUSHMER, *First Trans. on Med. Electronics*, 204, décembre 1959.

(2) H. E. DALKE et W. WELKOWITZ, *I. S. A. Journal*, U. S. A., 10, 1960, p. 60-63.

(3) S. SATOMURA et J. KANEKO, *Ultrasonic Blood Rhegraph*, proceedings of the Third Intern. Conf. on Med. Electronics, London, 1960.

(4) K. KATO, Y. KIDO et M. MOTOMIVA, *Proceedings of the Japan Society of Ultrasonics in Medicine*, 1963.

(5) FRANKLIN, SCHLEGEL et RUSHMER, *Science*, 1961, p. 564.

(*Institut National des Sciences appliquées
et Unité de Recherches vasculaires
de l'I.N.S.E.R.M., Lyon, Rhône.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des corrélations hypophyso-testiculaires, au cours du cycle annuel, chez le Hérisson* (Erinaceus europæus *L.*). Note (*) de MM. **Christian Girod** et **Michel Curé**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Hérisson mâle, deux types cellulaires antéhypophysaires présentent une évolution cyclique, parallèle aux transformations saisonnières du testicule exocrine et endocrine. On peut considérer ces catégories cellulaires comme des éléments gonadotropes FSH et ICSH.

Dans sa Thèse de Sciences [1], le Professeur R. Courrier a donné une description détaillée du cycle annuel de l'appareil génital mâle de divers Mammifères à spermatogenèse périodique dont le Hérisson (*Erinaceus europæus* L.). Ces constatations ont été retrouvées par Herlant [2], Skowron et Zajaczek [3], Schütz [4]. L'existence d'un cycle morphologique testiculaire chez le Hérisson nous a incités à entreprendre une analyse de la cytologie antéhypophysaire chez cette espèce à l'aide de techniques modernes.

Matériel et méthodes d'étude. — Entre les mois de mai 1964 et mai 1965, nous avons pu faire capturer dans le Massif Central 49 hérissons, mâles et femelles; nous ne ferons état dans cette Note que des observations chez le mâle intact. Les animaux ont été sacrifiés après une anesthésie à l'éther ou au Nembutal en injection intrapéritonéale. Les hypophyses ont été étudiées en microscopie optique selon les mêmes méthodes que celles que nous avons utilisées chez le Hamster doré [5]. Les coupes de l'appareil génital ont été colorées par des techniques trichromiques ou par la réaction du PAS [6].

Résultats. — Nous décrirons successivement le cycle annuel de l'appareil génital et les modifications des cellules gonadotropes antéhypophysaires au cours de ce cycle.

1° *Modifications histologiques du testicule, de l'épididyme et des glandes annexes au cours du cycle annuel.* — Nos constatations sont les suivantes :

a. Pendant les mois de mai, juin, juillet et août, la spermatogenèse et la glande interstitielle sont très actives chez l'*adulte* (*fig.* 1); le canal épididymaire, large, présente un épithélium à cellules hautes, palissadiques (*fig.* 2); les glandes génitales annexes ont un volume important et remplissent une grande partie de la cavité abdominale. Chez le Hérisson *impubère*, l'aspect du testicule et de l'épididyme est toujours le même (*fig.* 3 et 4) quelle que soit la période du sacrifice de l'animal. Nous n'avons pas eu de hérissons en septembre.

b. En octobre, le testicule est fortement involué; mais chez les trois mâles que nous avons pu étudier à cette époque, il existe une appréciable dissociation entre le développement des tubes séminifères et celui de la

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Testicule d'un hérisson adulte sacrifié au mois de juin; remarquer le développement de la glande interstitielle et la présence d'images de spermiogénèse dans le tube séminifère; de tels aspects se rencontrent également dans les testicules de hérissons étudiés en mai, juillet et août.

Fig. 2. — Épididyme du même animal; l'épithélium est constitué de cellules hautes, palissadiques; noter la présence de nombreux spermatozoïdes dans la lumière du canal; c'est aussi l'image qu'on rencontre chez les hérissons sacrifiés en mai, juillet et août.

Fig. 3. — Testicule d'un hérisson impubère sacrifié en juin; la même image s'observe quelle que soit la période de l'année où l'animal a été étudié. Même grossissement que la figure 1.

Fig. 4. — Épididyme du hérisson impubère. Même grossissement que la figure 2.

Planche II.

Fig. 5. — Testicule d'un hérisson adulte sacrifié en octobre; il existe une régression considérable de la glande interstitielle dont il ne persiste que des îlots de cellules à noyau pycnotique correspondant aux « images en point lymphoïde » de R. Courrier; par contre, on remarque encore de nombreuses figures de spermatogenèse.

Fig. 6. — Testicule d'un autre hérisson adulte sacrifié en octobre; observer les reliquats de la glande interstitielle et les lésions profondes de l'épithélium séminal, avec constitution d'éléments plurinucléés.

Fig. 7. — Canal épididymaire du hérisson dont un fragment de testicule est représenté sur la figure 5; noter la diminution importante de la lumière du canal dépourvu de spermatozoïdes, et la réduction de hauteur de l'épithélium épididymaire. Même grossissement sur la figure 2.

Fig. 8. — Canal épididymaire du hérisson dont une coupe de testicule est représentée sur la figure 6; mêmes remarques que pour la figure 7.

Fig. 9. — Testicule d'un hérisson adulte sacrifié en mars; observer le développement des cellules interstitielles alors que de grosses lésions persistent dans les tubes séminifères.

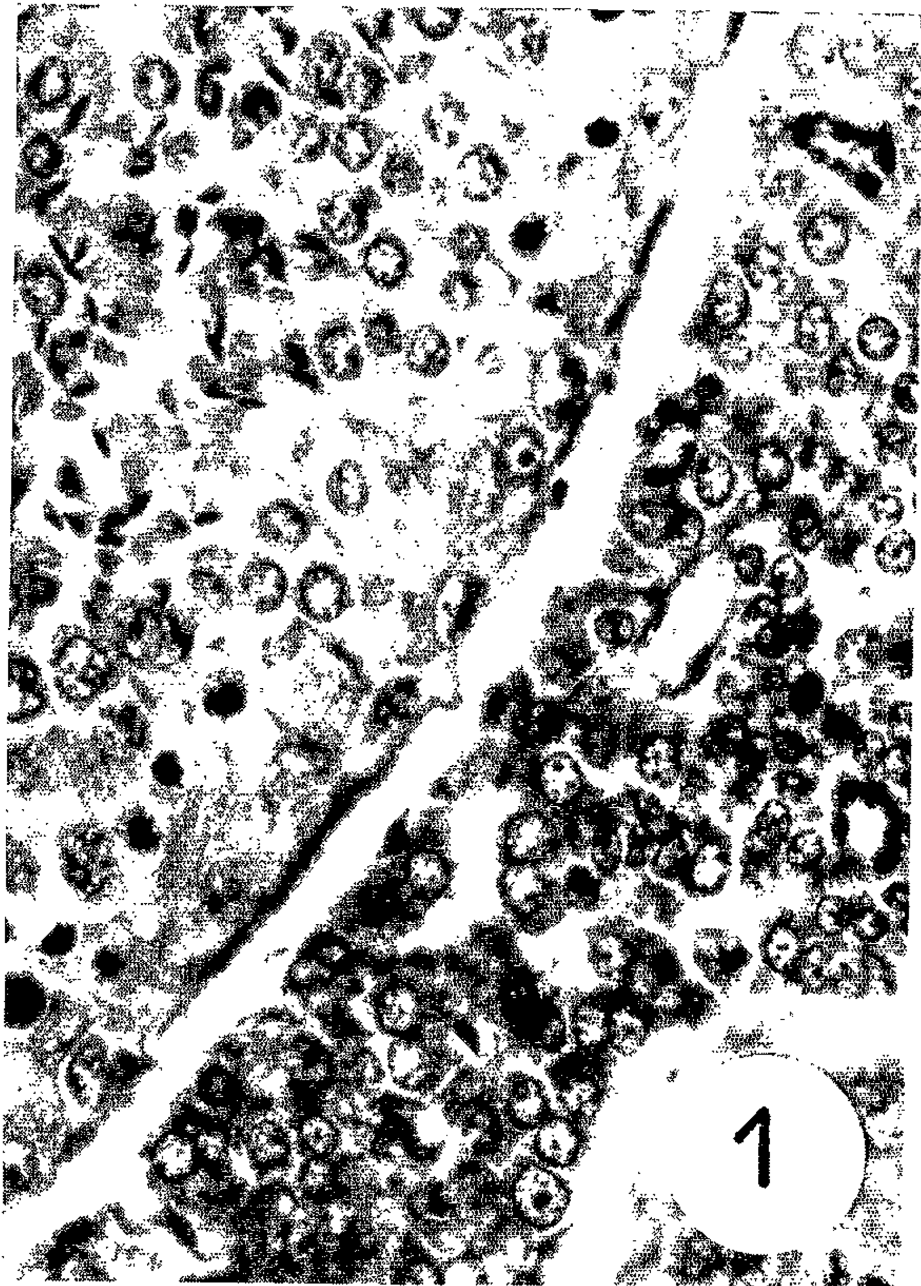
Fig. 10. — Épididyme du hérisson dont une coupe de testicule est représentée sur la figure 9; remarquer la hauteur de l'épithélium épididymaire (même grossissement que les figures 2, 7 et 8); la lumière du canal contient des débris cellulaires mais aussi quelques spermatozoïdes.

Planche III.

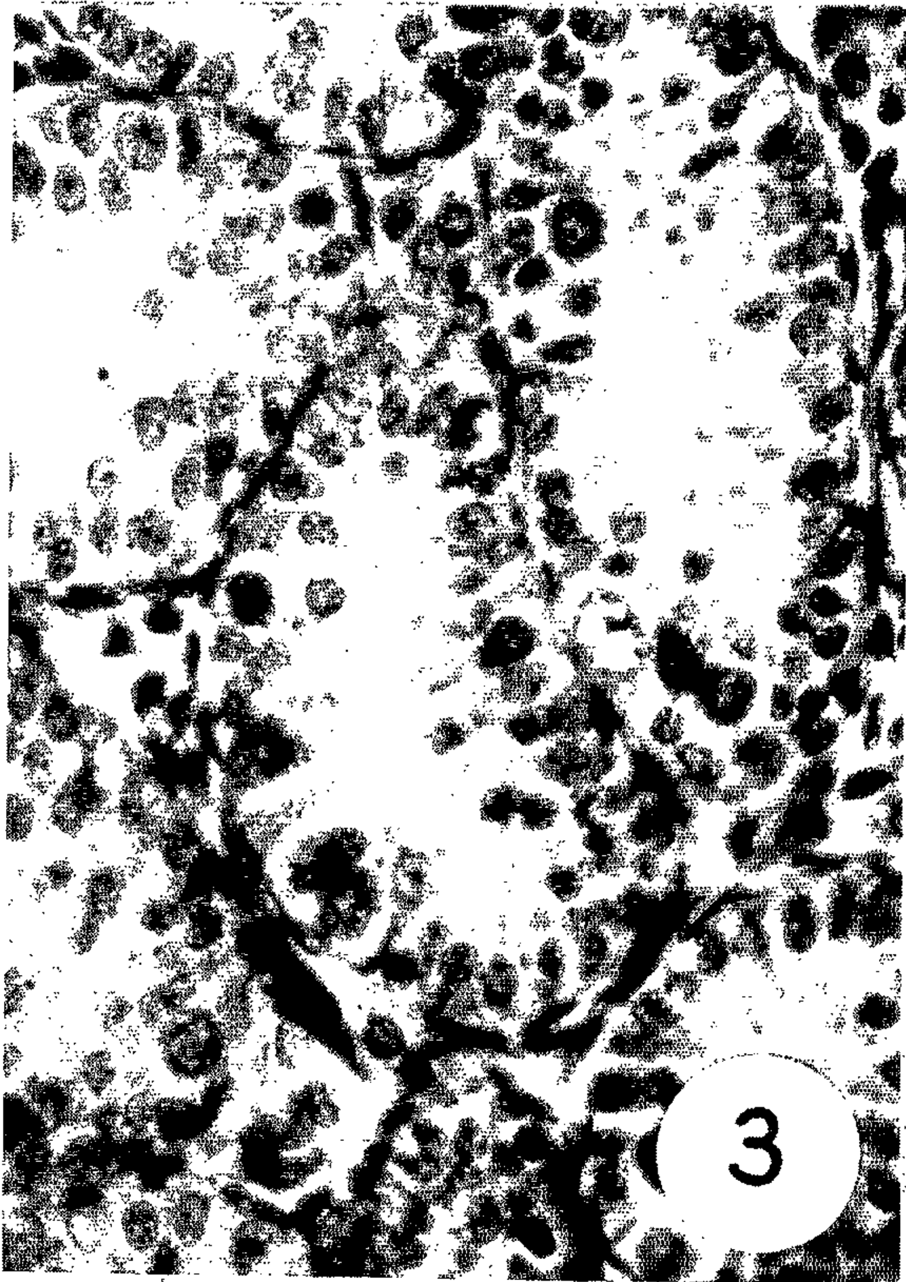
Fig. 11. — Fragment du lobe antérieur de l'hypophyse chez le hérisson dont les coupes de testicule et d'épididyme sont représentées sur les figures 5 et 7; remarquer, au centre, un groupe de cellules gonadotropes FSH bien développées (cellules bleues au tétrachrome d'Herlant); autour de ces éléments, il existe quelques cellules gonadotropes LH-ICSH atrophiées (ces cellules apparaissent en violet au tétrachrome).

Fig. 12. — Cellules gonadotropes LH-ICSH (cellules foncées) chez le hérisson sacrifié en juin. Même coloration et même grossissement que la figure 11.

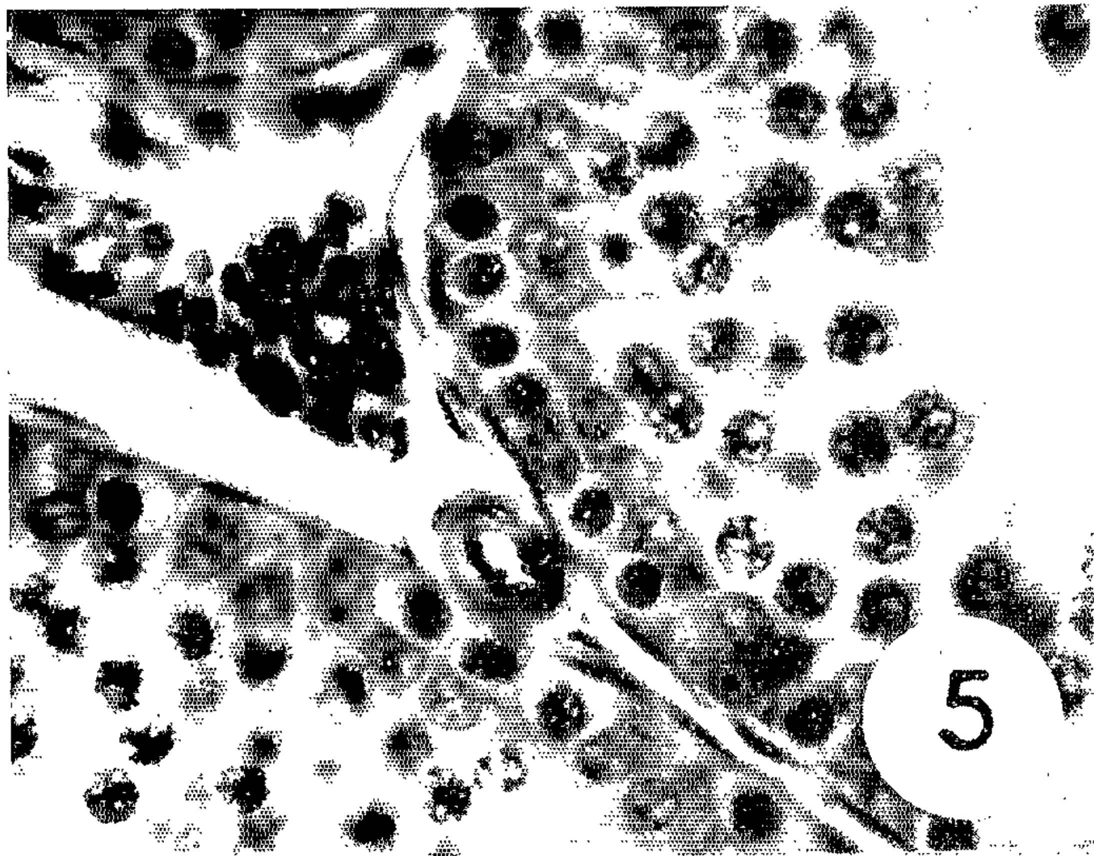
Fig. 13 et 14. — Cellules gonadotropes LH-ICSH (cellules foncées) chez des hérissons sacrifiés en mars (mêmes techniques); le développement de ce type cellulaire est parallèle au développement de la glande interstitielle du testicule.


1


2

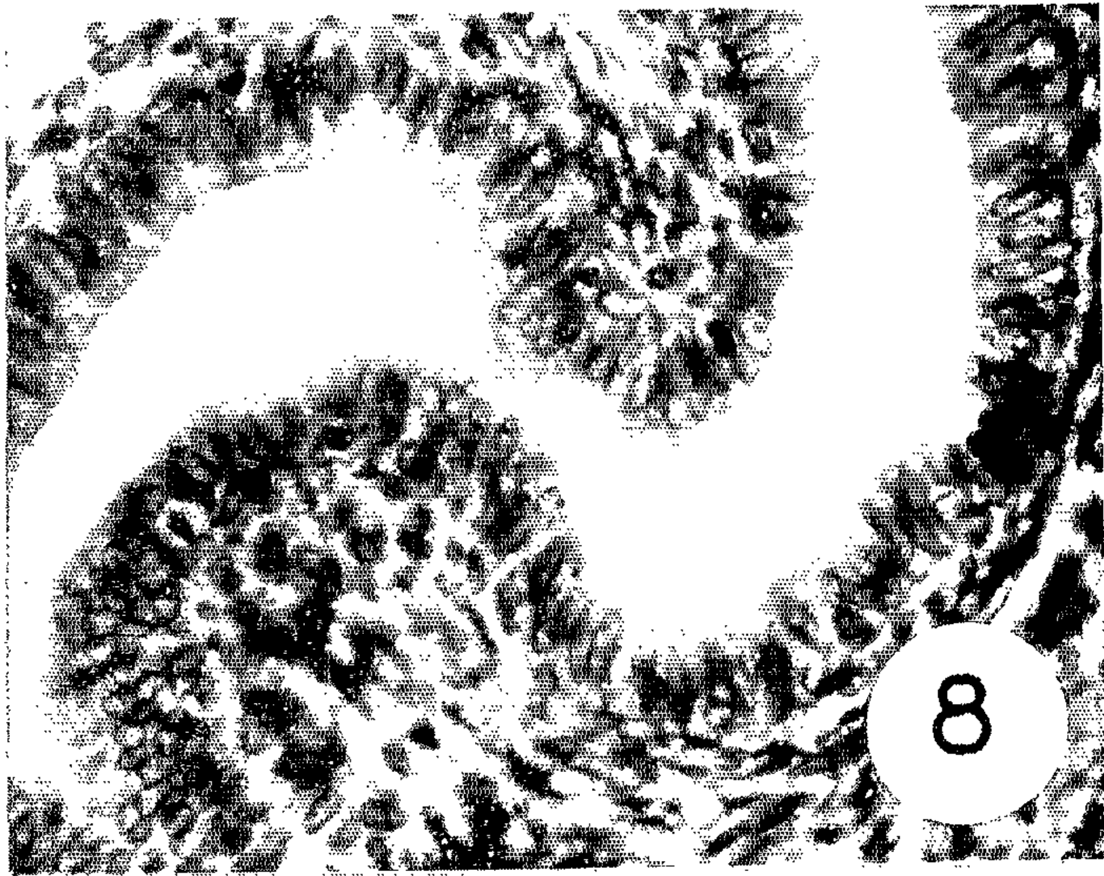

3

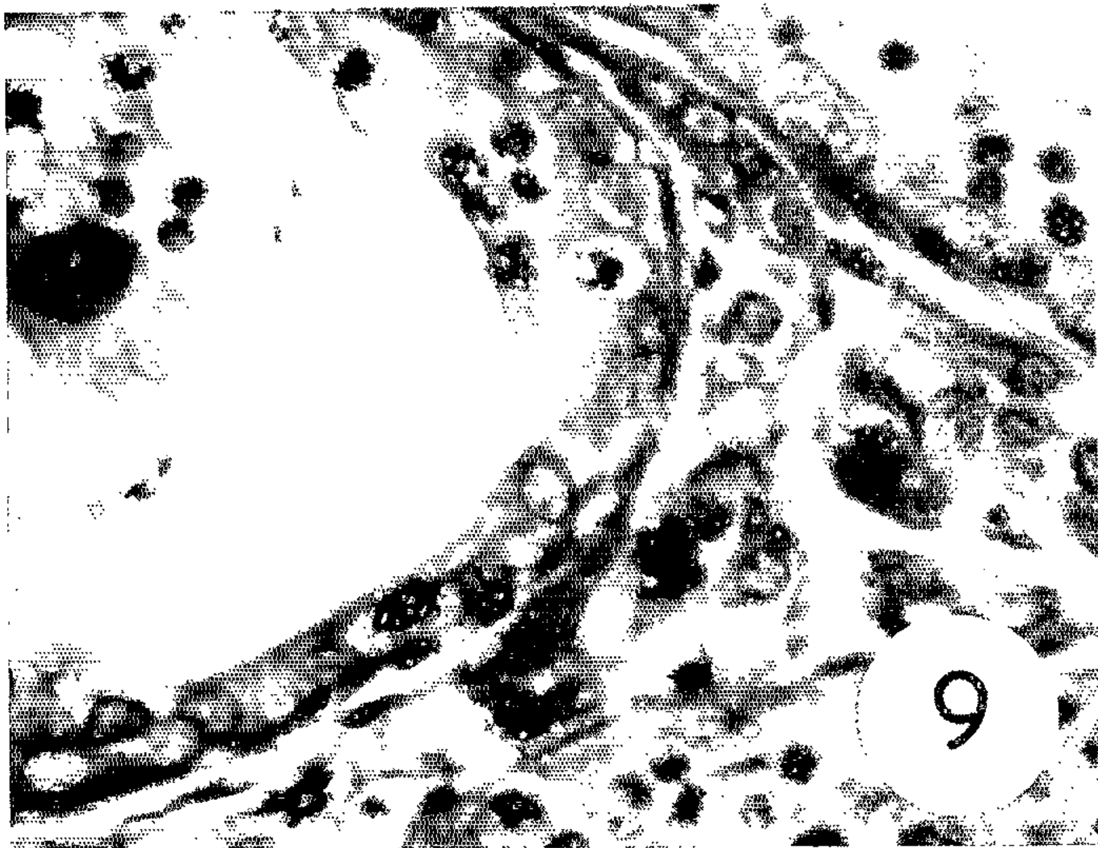

4

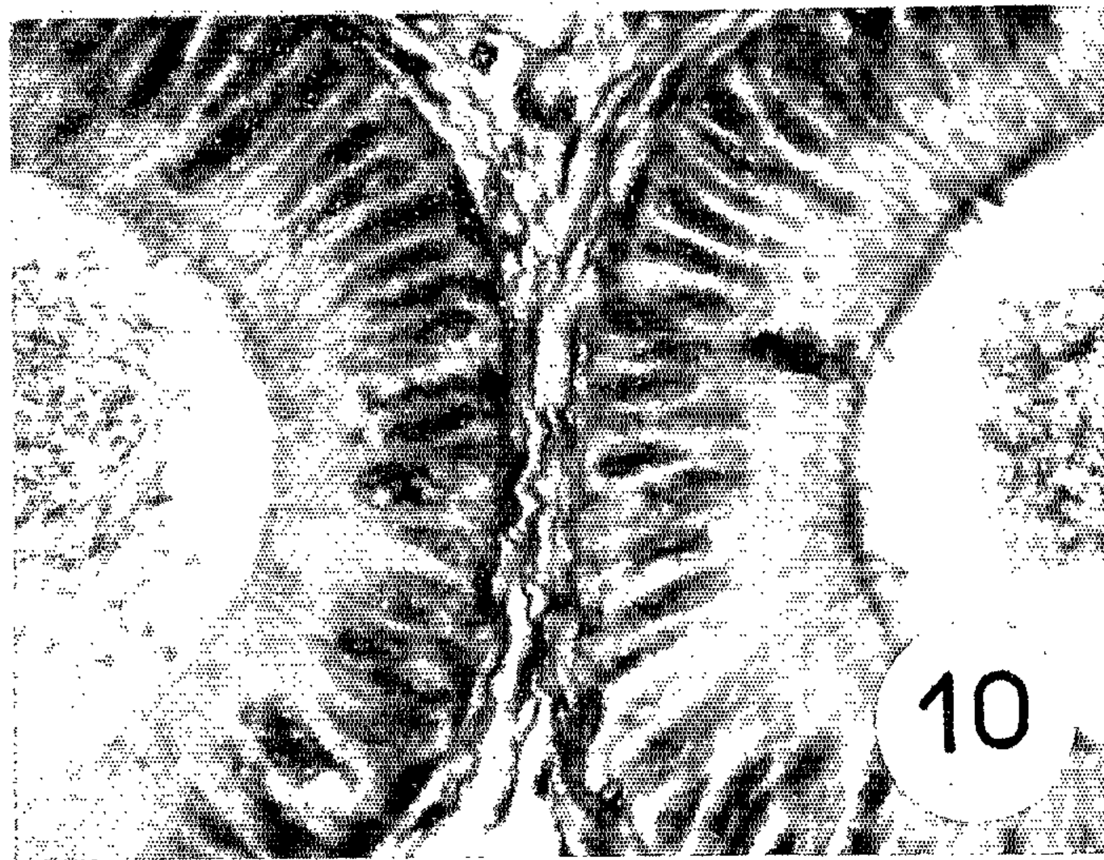

5

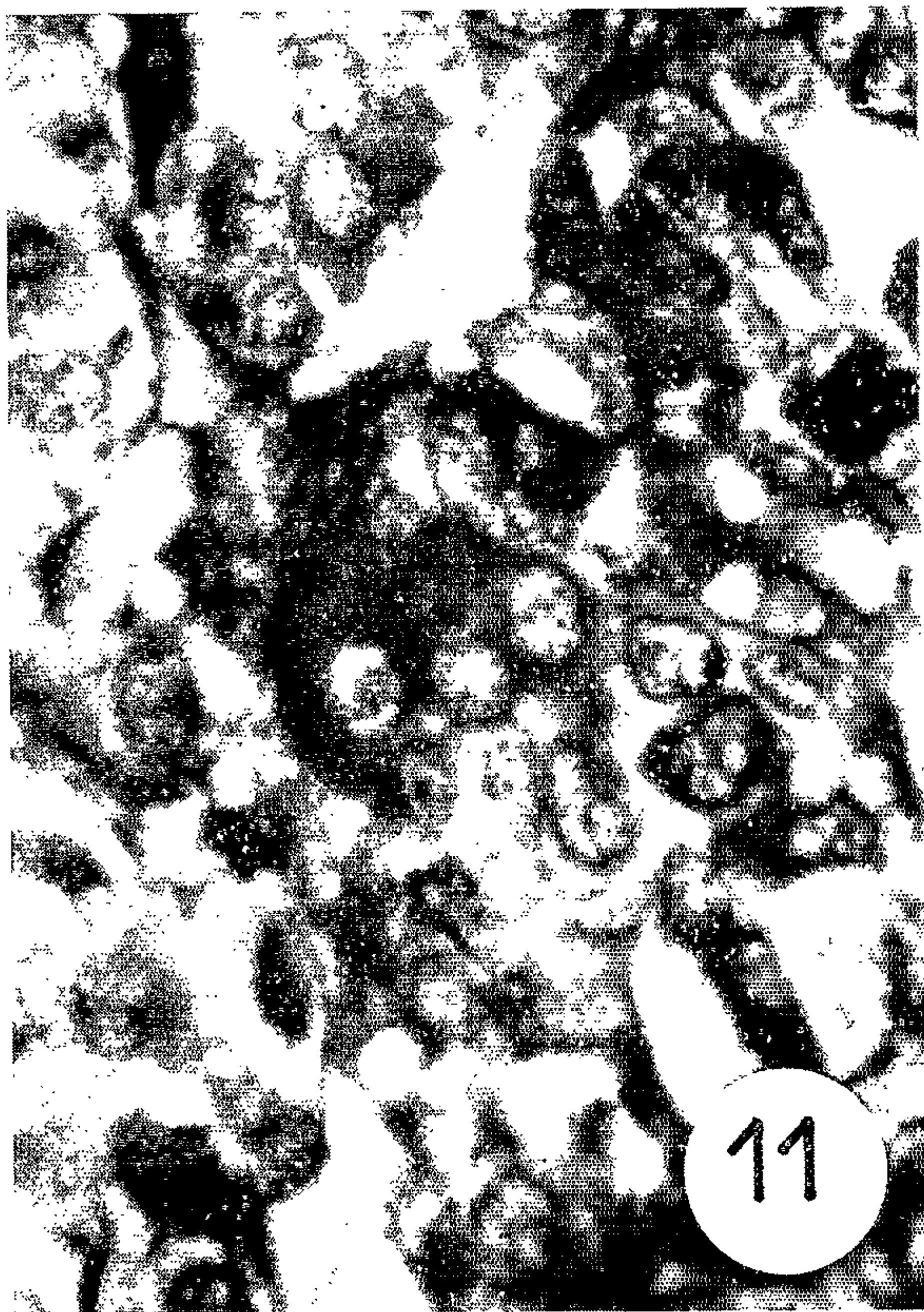

6

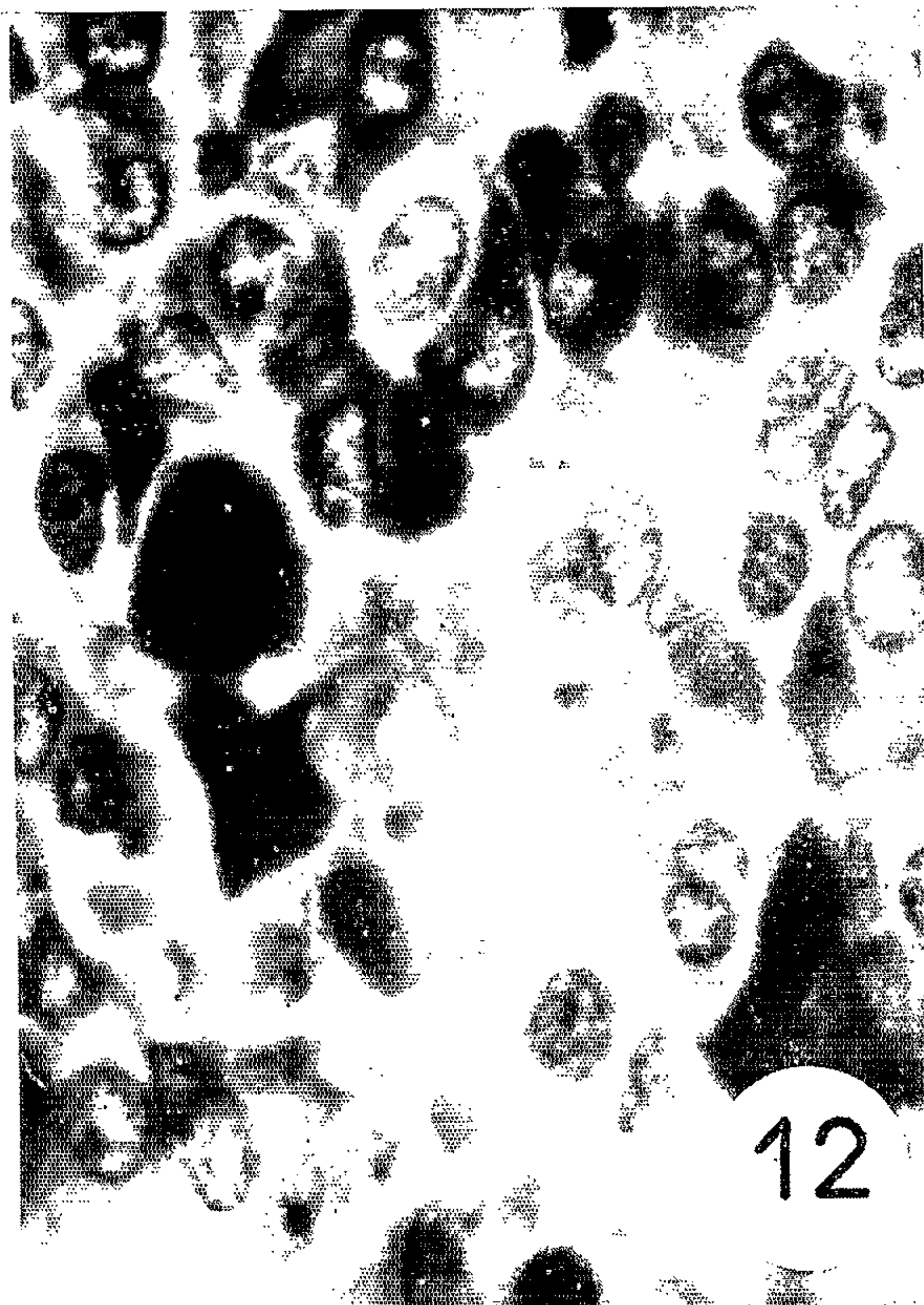

7

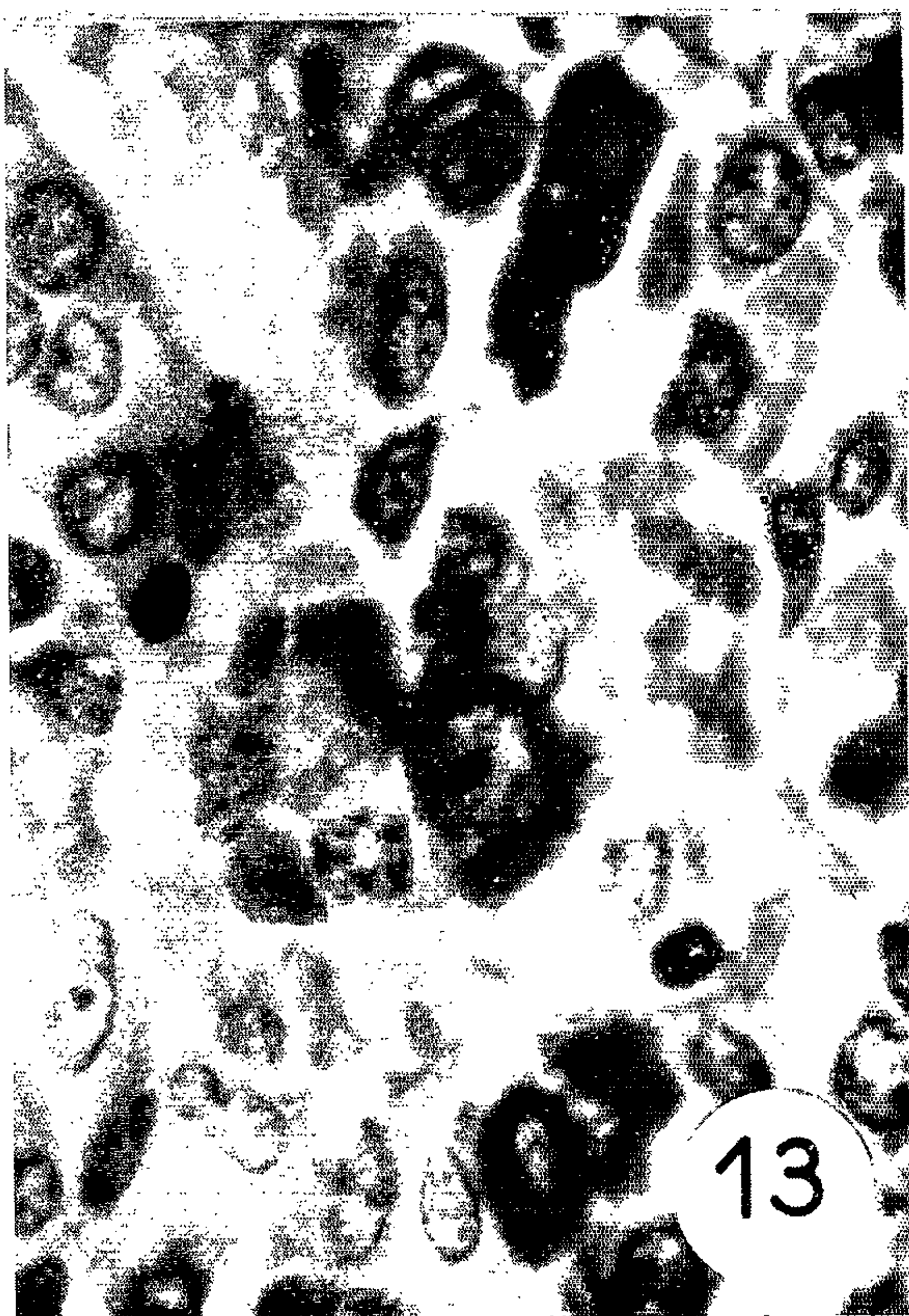

8

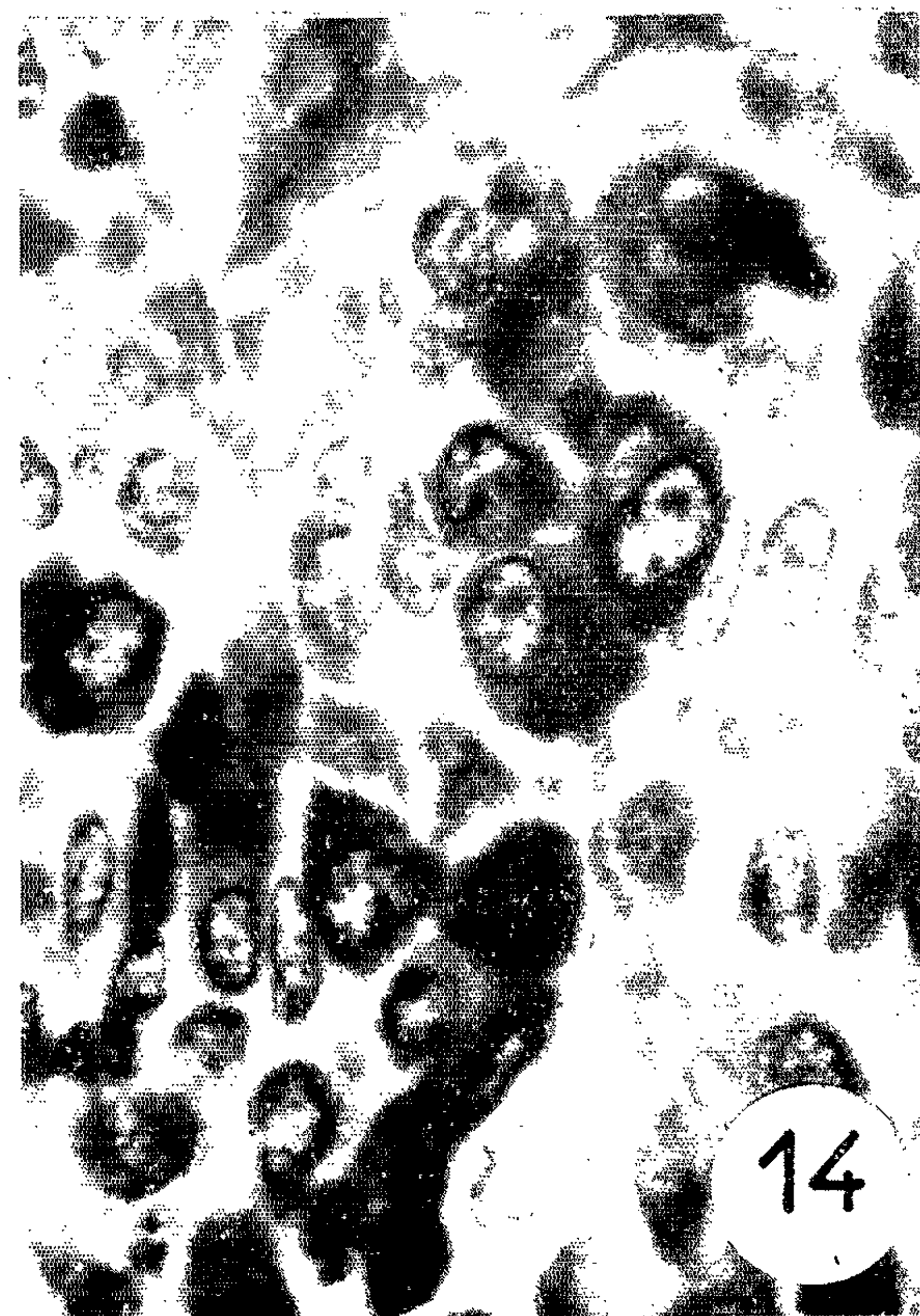

9


10


11


12


13


14

glande interstitielle; en effet, les cellules interstitielles sont très atrophiées et nous avons observé à cette date des figures que R. Courrier a appelées « images en point lymphoïde », aspects de cellules rabougries à noyau pycnotique (*fig.* 5 et 6). Mais, par ailleurs, la plupart des tubes séminifères présentent encore de nombreuses images de spermatogenèse (*fig.* 5); R. Courrier avait du reste noté que, précisément au mois d'octobre, « il peut ainsi survenir un décalage au cours de la période de transition » dans l'évolution des tubes séminifères et de l'interstitielle. Néanmoins, on rencontre dans quelques tubes des lésions marquées de la lignée séminale, avec présence d'éléments plurinucléés (*fig.* 6). A cette période, les glandes génitales annexes sont considérablement atrophiées et la hauteur de l'épithélium épididymaire, comme la largeur du canal, sont fortement réduites (*fig.* 7 et 8).

c. Enfin, chez les hérissons étudiés en mars-avril, il existe également une notable dissociation : de nombreux tubes séminifères n'ont pas encore récupéré une activité fonctionnelle complète (*fig.* 9), alors que la glande interstitielle, l'épithélium épididymaire (*fig.* 10) et les glandes annexes ont un développement important, pratiquement comparable à celui des animaux sacrifiés au mois de mai.

2° *Modifications des cellules gonadotropes antéhypophysaires au cours du cycle annuel*. — Voici, en résumé, quelques résultats.

a. De façon générale, l'examen des hypophyses de hérissons mâles ou femelles, intacts ou soumis à divers traitements expérimentaux, nous conduit à y distinguer six catégories de cellules chromophiles, parmi lesquelles nous avons pu individualiser trois types de cellules gonadotropes. L'un de ces types, aisément identifiable grâce à ses grosses granulations érythrosinophiles au tétrachrome d'Herlant, ne présente de modifications morphologiques et numériques que chez la femelle, alors qu'il est réduit à quelques cellules éparses chez le mâle, même pendant la période d'activité génitale; nous pouvons affirmer dès à présent, et nous le démontrerons dans un travail ultérieur, qu'il s'agit là des cellules à prolactine. Les deux autres catégories de cellules gonadotropes subissent, chez le mâle, des variations appréciables au cours du cycle annuel.

b. Lors de l'involution automnale de la glande interstitielle, un type cellulaire est atrophié (*fig.* 11) : il s'agit de cellules violettes au tétrachrome d'Herlant, de teinte rouge brique au PAS-orange, franchement PAS-positives au bleu Alcian à pH 3-PAS. Au même moment, l'autre type d'élément présumé gonadotrope, représenté par des cellules bleues au tétrachrome au bleu d'alizarine acide, légèrement PAS-positives au PAS-orange, violacées au bleu Alcian-PAS, est au contraire bien développé (*fig.* 11).

c. Lors du développement printannier de la glande interstitielle, les cellules violettes au tétrachrome d'Herlant sont alors nombreuses et hypertrophiées;

elles apparaissent disposées par petits groupes en bordure de capillaires (*fig.* 13 et 14); les autres cellules gonadotropes sont bien reconnaissables et présentent, d'une manière générale, de notables signes cytologiques d'activité.

d. Pendant la période d'activité génitale, c'est-à-dire durant les mois de mai, juin, juillet et août, les deux types gonadotropes de l'antéhypophyse précédemment décrits atteignent leur développement maximal (*fig.* 12).

DISCUSSION. — L'activité cyclique du testicule endocrine et exocrine s'accompagne donc, chez le Hérisson, de modifications également cycliques de deux types de cellules antéhypophysaires. L'évolution de l'une de ces catégories se fait parallèlement à celle de la glande interstitielle du testicule et des glandes génitales annexes, tandis que le développement de l'autre type suit celui de la lignée séminale. On peut, par conséquent, attribuer respectivement à chacune de ces deux catégories cellulaires l'origine des facteurs FSH et ISCH. Nos constatations rejoignent ainsi des observations analogues, présentées par Herlant et ses collaborateurs, sur des animaux à cycle génital saisonnier : Chauve-Souris ([7]), Taupe ([8]), Desman ([9]), Canard ([10]), Tortue terrestre ([11]).

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) R. COURRIER, *Arch. Biol.*, 37, 1927, p. 173-334.
([2]) M. HERLANT, *C. R. Soc. Biol.*, 106, 1931, p. 1262-1264.
([3]) S. SKOWRON et S. ZAJACZEK, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1105-1107.
([4]) H. SCHÜTZ, *Anat. Anz.*, 103, 1956, p. 66-78.
([5]) C. GIROD, M. CURÉ et P. DUBOIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6244.
([6]) PAS : acide periodique-base de Schiff.
([7]) M. HERLANT, *C. R. Ass. Anat.*, 43, 1957, p. 409-414.
([8]) M. HERLANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1033.
([9]) A. PEYRE et M. HERLANT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 463.
([10]) M. HERLANT, J. BENOIT, A. TIXIER-VIDAL et I. ASSENMACHER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2936.
([11]) M. HERLANT et G. GRIGNON, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 97-151.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,
Faculté de Médecine, avenue Rockefeller, Lyon*, 8e.)

BIOLOGIE. — *Influence du taux d'ensemencement d'une culture sur la teneur en azote des cellules.* Note (*) de Mmes **Édith Chany**, **Colette Aujard** et **Madeleine Planche**, présentée par M. Jean Roche.

Dans des cultures, la teneur en azote exprimée par cellule diminue non seulement au cours de l'âge des cultures mais dépend également du taux d'ensemencement des cellules. En effet, au-dessous d'un certain taux, cette teneur en azote est inversement proportionnelle à la concentration en cellules des cultures. Ces variations d'azote par cellule pourraient être liées en partie aux variations de tension de CO_2.

Il est connu depuis les travaux de certains auteurs que la teneur en azote des cellules en culture n'est pas toujours une constante mais est fonction de l'âge de ces cultures. Citons les travaux de Salzman, 1959; Hill et coll., 1959; Swaffield et coll., 1960. Ces auteurs trouvent une teneur en azote par cellule plus élevée pendant la phase de latence que pendant la phase logarithmique. De même récemment Levine et coll., 1964 ont montré que la vitesse d'incorporation de précurseurs des protéines diminue avec l'âge des cultures.

Comment interpréter ces variations métaboliques ?

Il nous a semblé intéressant de remarquer qu'au moment où les valeurs d'azote par cellule sont élevées (en phase de latence) les cellules sont peu nombreuses et encore éparses alors qu'au moment où les valeurs sont faibles (en phase logarithmique ou stationnaire) les cellules sont plus nombreuses et ont pu établir des contacts en elles.

C'est pourquoi afin de rechercher si la teneur en azote évaluée par cellule est effectivement liée au nombre de cellules de la culture, nous avons effectué les déterminations d'azote au cours du temps sur des cellules ayant été ensemencées à des concentrations plus ou moins grandes.

Protocole. — Les cultures sont effectuées avec des cellules KB en flacon de Desjonquères (10 ml de milieu Stoker à 10 % de sérum de veau).

Les quantités de cellules sont estimées au compteur Coulter à partir de quatre échantillons et les déterminations d'azote sont faites sur une partie aliquote de chacun d'eux (débarrassés des contaminants azotés du milieu). Les microdosages d'azote sont pratiqués à l'autoanalyseur Technicon, selon la méthode de Logsdon, 1960.

Les expériences se composent de plusieurs séries qui diffèrent par la grandeur de l'inoculum.

Les déterminations du nombre de cellules et de leur teneur en azote sont faites chaque jour après l'ensemencement, durant 4 jours dans les deux premières expériences et seulement après 24 h dans la 3e.

Résultats. — Dans les deux premières expériences composées de deux séries A et B, inoculum 200 000 et 50 000 cellules/ml respectivement, nous constatons effectivement que la teneur en azote par cellule

diminue avec l'âge de la culture, aussi bien pour la série A que pour la série B (*fig.* 1 et 2). Mais nous montrons de plus, fait important, qu'à chaque moment la quantité d'azote par cellule est toujours plus grande dans la série B que dans la série A. La différence entre les deux séries étant plus importante au 1er jour, il en résulte que la diminution de la teneur en azote par cellule en fonction de l'âge de la culture est plus nette pour les cellules ensemencées à la concentration la plus faible (série B).

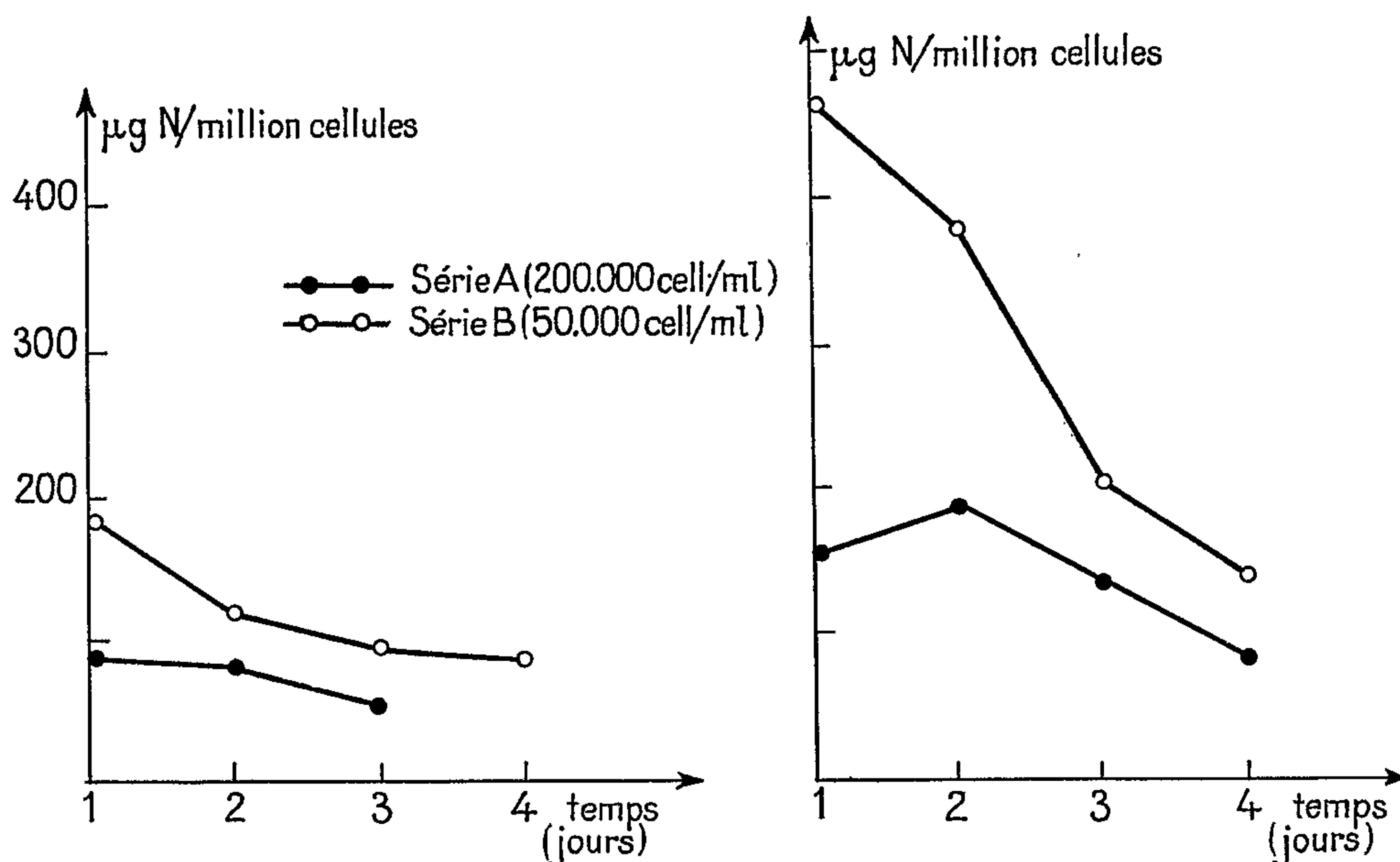


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Teneur en azote par cellule en fonction de l'âge des cultures selon le taux d'ensemencement.

La troisième expérience est composée de cinq séries dont les taux d'ensemencement varient de 25 000 à 200 000 cellules/ml. Afin d'avoir entre les teneurs d'azote des différentes séries les écarts maximaux les déterminations sont effectuées 24 h après l'ensemencement. On peut voir sur la figure 3 que la teneur en azote par cellule est inversement proportionnelle à la concentration en cellules quand l'inoculum varie entre 25 000 et 100 000 cellules/ml. Au-delà de ces concentrations la teneur en azote est faible et pratiquement constante.

Notons de plus que dans les séries B des deux premières expériences, la teneur en azote par cellule a diminué au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur qui se trouve être analogue à celle constatée dans la série A au 1er jour. Or à ces stades le nombre de cellules récoltées par flacon est également du même ordre dans les deux séries.

Il semblerait donc comme nous l'avions signalé antérieurement ([6]) que la quantité d'azote par cellule puisse être réglée par le nombre de cellules contenues dans les cultures. Or une modification du nombre de cellules par flacon, quand le volume du milieu est constant, implique à la fois une variation de la concentration en cellules par millilitre de milieu et une variation de la densité cellulaire sur la paroi du flacon. On peut dès lors se demander si le taux d'azote par cellule dépend de cette densité ou de la concentration cellulaire dans le milieu.

Dans le premier cas on pourraît évoquer les phénomènes d'inhibition de contact : les synthèses protéiques seraient très actives pour des cellules

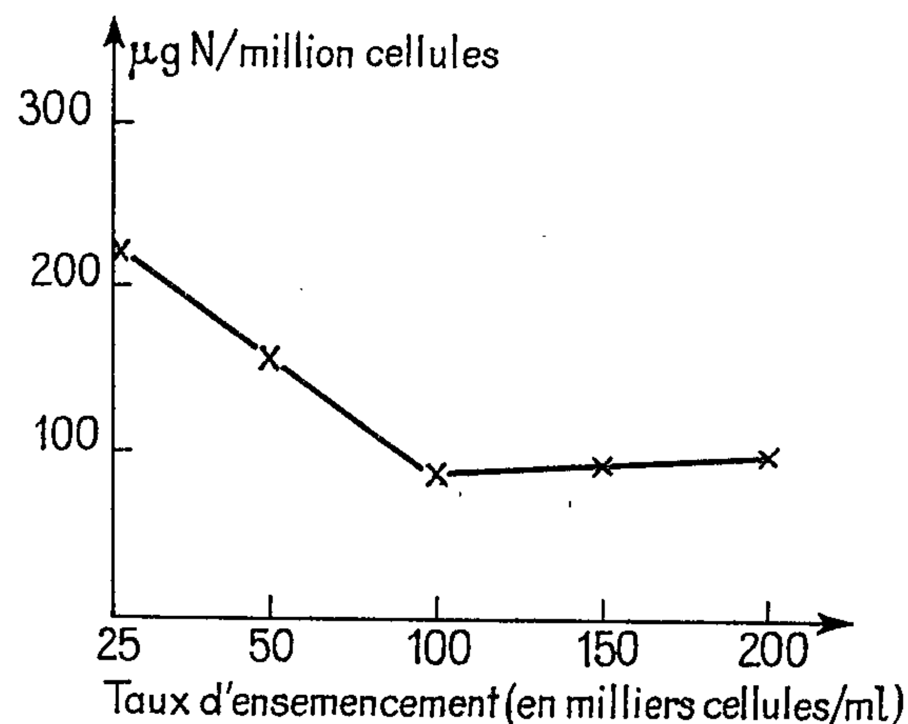


Fig. 3. — Teneur en azote par cellule
en fonction de la quantité de cellules ensemencées (24 h après ensemencement).

isolées et deviendraient de plus en plus faibles au fur et à mesure des possibilités et de la fréquence des contacts des cellules entre elles. C'est un fait qu'en culture les cellules isolées sont souvent plus grosses que lorsqu'elles sont confluentes.

Dans le deuxième cas, les variations d'azote par cellule pourraient être liées aux modifications des échanges entre cellules et milieu, ces échanges étant plus grands, quand les cellules sont moins concentrées. Nous pensons que cette teneur faible en azote pourrait être en rapport avec l'accumulation dans la cellule d'une substance provenant de son métabolisme et inhibant la synthèse protéique; la libération en serait freinée quand sa concentration dans le milieu augmenterait.

Or parmi les substances dont la concentration augmente dans le milieu au cours de l'âge des cultures et plus généralement en fonction du nombre de cellules, on peut penser au CO_2. Il se pourraît que les variations de tension du CO_2, soient responsables des variations de la teneur en azote des cellules.

Nous rapporterons ici les résultats d'une expérience préliminaire venant à l'appui de cette hypothèse. En effet, afin d'éviter les variations de tension de CO_2 nous avons effectué des cultures en caisson, à la pression atmosphérique, dans de l'air contenant 5 % de CO_2. Dans ce cas nous n'avons plus retrouvé, 24 h après l'ensemencement, pour la teneur en azote par cellule, les grandes différences constatées précédemment en fonction du taux d'ensemencement. Cependant il persiste une légère différence. Si cette différence se retrouvait au cours d'expériences ultérieures on pourrait évoquer, soit la diffusion dans le milieu de substances inhibitrices autres que le CO_2, soit évoquer comme nous l'avions suggéré précédemment l'intervention du phénomène d'inhibition de contact.

Quoi qu'il en soit une faible tension de CO_2 du milieu est en rapport avec une synthèse protéique très active. Nous recherchons actuellement si ces synthèses sont sous la dépendance directe du CO_2 ou des modifications de pH du milieu qui lui sont liées.

Il faut constater de plus que les teneurs absolues en azote diffèrent beaucoup d'une expérience à l'autre. Il est possible que ces différences dépendent de l'état dans lequel se trouvent les cellules au moment de leur prélèvement. En effet Hill et coll., 1959, trouvent également des valeurs d'azote élevées et variables en fonction de l'âge des cultures mais seulement lorsque l'ensemencement est fait avec des cellules prélevées à partir de cultures en phase stationnaire; par contre s'il est pratiqué à partir de cultures en phase logarithmique, les valeurs d'azote trouvées sont faibles et restent stables. Dans nos expériences, bien que nos ensemencements aient toujours été faits à partir de cultures âgées de 7 jours, il se pourrait que ces cultures mères aient été déphasées. Il sera donc intéressant de rechercher systématiquement l'influence de l'âge des cultures mères, associé à des variations du taux d'ensemencement, sur la teneur en azote des cellules en fonction du temps.

L'activité métabolique des cellules doit selon nous dépendre de multiples facteurs tenant, non seulement à l'équilibre cellule-milieu au moment de l'ensemencement mais encore aux caractéristiques physiologiques des cellules prélevées.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) N. P. Salzman, *Biol. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 158-163.

(2) R. B. Hill, K. G. Bensch, S. Simbonis et D. W. King, *Nature*, 183, 1959, p. 1818-1819.

(3) M. N. Swaffield et G. E. Foley, *Arch. Biochem. Biophys.*, 86, 1960, p. 219-224.

(4) E. M. Levine, Y. Becker, C. W. Boone et H. Eagle, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 53, n° 2, 1965, p. 350-355.

(5) E. E. Logdson, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 87, 1960, p. 801-807.

(6) C. Aujard, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 6 avril 1965.

(*Centre de Recherches sur la cellule normale et cancéreuse*,
B. P. 8, *Villejuif, Seine*.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Nature de l'étagement du benthos marin algal et animal dans l'Antarctique.* Note (*) de M. **Patrick Arnaud**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Mise en évidence, par l'étude du benthos du précontinent de Terre Adélie, d'une répartition verticale d'un type non décrit : les espèces animales montrent une limite inférieure commune et des limites supérieures correspondant aux limites des étages algaux, qui sont définis ici.

Nos premières recherches sur le benthos de Terre Adélie, entre 0 et 50 m de profondeur nous amenèrent ([1]) à définir quelques caractères majeurs du benthos antarctique, en particulier l'absence d'étagement du zoobenthos dans la zone littorale. Une nouvelle campagne, portant principalement sur l'étude des fonds compris entre 50 et 250 m de profondeur, nous a permis d'étendre et de préciser cette notion, comme nous allons le montrer ([2]).

Il est tout d'abord important de souligner que les Algues benthiques présentent, au contraire, une répartition bathymétrique assez comparable à ce qu'on connaît dans les autres régions du monde : elles manifestent un étagement du type climatique classique, fonction de la pénétration de la lumière. Nous pouvons distinguer successivement ([3]) :

— l'étage médiolittoral, caractérisé par la Chlorophycée filamenteuse *Ulothrix australis*, formant une bande bien visible dans l'étroite zone de balancement des marées. Cette Algue ne se développe qu'au cours d'une courte période estivale, la zone de balancement des marées étant pendant environ 10 mois de l'année recouverte par la banquette glaciaire côtière;

— l'étage infralittoral, dont la grande originalité réside en une subdivision en *deux sous-étages :* un sous-étage supérieur et un sous-étage inférieur. Le premier correspond aux quelques mètres les plus superficiels, très exposés à l'abrasion par les glaces et où le développement des Algues photophiles (Diatomées et Algues pluricellulaires très euryhalines) n'est généralement possible que dans les zones abritées, en été, lorsque la mer est libre de glace.

Le sous-étage inférieur débute entre 5 et 10 m et se caractérise par la Phéophycée *Phyllogigas grandifolius* pouvant atteindre des dimensions considérables, et un assez grand nombre d'espèces accompagnatrices ou épiphytes des haptères;

— l'étage circalittoral débutant vers 25-30 m et dont les Algues n'appartiennent qu'à deux espèces, sciaphiles bien entendu. Pour la première fois dans l'Antarctique, nous avons pu fixer avec grande précision la limite inférieure de pénétration des Algues : les deux Rhodophycées que nous venons de citer disparaissent en effet au voisinage de 55 m de profondeur.

En ce qui concerne le zoobenthos, la répartition verticale, bien différente, n'est cependant pas uniforme. En effet, à mesure que croît la profondeur, de nouveaux stocks d'espèces apparaissent brusquement à certains niveaux.

Ces stocks, au lieu de se substituer les uns aux autres, comme il est de règle dans les autres régions du globe, s'ajoutent aux précédents qu'on continue donc à rencontrer malgré la profondeur croissante. En d'autres termes, il n'y a pas d'espèces caractéristiques d'étage, mais des stocks d'espèces profondes qui remontent jusqu'à des niveaux déterminés.

Ces limites supérieures, communes à plusieurs espèces animales, se situent à des profondeurs assimilables aux limites des étages du système phytal telles que nous les avons fixées : 30 m (limite infralittoral-circalittoral), 55 m (limite inférieure de répartition des Algues). De 60 à 80 m existe une zone de transition entre étages circalittoral et bathyal : à 80 m apparaît brusquement la faune de sestonophages (Spongiaires, Bryozoaires, Crinoïdes et Alcyonaires principalement) signalée déjà par Ushakov [4]. Le même auteur précise que cette faune reste sans changement notable jusqu'à 500 m de profondeur.

Vers 400 à 500 m se situe également, selon nous, la limite inférieure de répartition de la quasi-totalité des espèces animales observées dans le système phytal. Ceci tient très certainement au réchauffement des eaux se manifestant assez généralement dans l'Antarctique vers ces profondeurs. De plus, un important renouvellement de faune se produit alors, ce qui nous amène, comme pour l'étage infralittoral, à conclure à la curieuse subdivision de l'étage bathyal *en deux sous-étages*. Cette subdivision paraît traduire la prédominance du facteur température sur les autres facteurs du milieu : en d'autres termes, il convient de la considérer comme étant de nature édaphique.

Il en résulte que le niveau où elle se manifeste est susceptible de variations locales et que la profondeur de 400 à 500 m n'est indiquée que dans le but de fixer les idées, et sans qu'il convienne de lui attacher une valeur absolue. D'autre part, cette faune benthique du sous-étage supérieur bathyal peut localement, comme le signale Ushakov, descendre à près de 1000 m dans les fosses fréquemment ouvertes dans les fonds côtiers de 100 à 500 m.

Le benthos antarctique montre donc, quant à sa répartition bathymétrique, des caractéristiques remarquables, qui sont très vraisemblablement applicables en majeure partie au benthos arctique, dont elles expliqueraient bien des anomalies. L'étude du déterminisme de ces phénomènes et de leurs conséquences nécessiterait de longs développements et fait l'objet de recherches en cours.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. Arnaud, *Publ. Exp. Pol. franç.*, n° 258, 1964.

(2) M. J.-P. bieoCneler nous a apporté son aide technique au cours de notre deuxième séjour en Terre Adélie.

(3) R. Delépine et J.-C. Hureau (*Bull. Mus. Hist. nat.*, 35, 1963, p. 108) donnent un aperçu préliminaire de l'étagement algal en Terre Adélie. L'exposé qui en est fait ici tient compte de nos propres observations.

(4) P. V. Ushakov, *Cahiers Biol. Mar.*, Roscoff, 4, 1963, p. 84.

(*Station Marine d'Endoume, Marseille.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'acide désoxyribonucléique dans les mitochondries en dégénérescence myélinique (infection virale et cancer).* Note de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Pierre Lépine.

Dans une Note précédente ([6]), nous avons résumé l'évolution morphologique de DNA dans les mitochondries d'abord apparemment normales ou relativement peu dégénérées des cellules provenant de notre sous-lignée BHK 21/13, à forte incidence virale, et de nos souches cancéreuses H 54 qui en dérivent. Autour des structures visibles à DNA, existe une zone de vésiculisation localisée où les crêtes mitochondriales sont en régression; les coupes sériées démontrent que l'accroissement de DNA est corrélatif du gonflement qui atteint l'ensemble de la mitochondrie. DNA constitue finalement, dans la région centrale des mitochondries, des masses irrégulières relativement importantes, sans doute par association avec d'autres substances. La dégénérescence mitochondriale est alors manifeste; elle s'accompagne, d'ailleurs, de la perte des activités déshydrogénasiques des étapes essentielles du cycle de Krebs ([7]).

Cette Note a pour objet de décrire l'évolution de DNA pendant le processus de dégénérescence des mitochondries, jusqu'à la phase terminale : il s'agit d'une dégénérescence myélinique. Dans un abord préliminaire ([5]), nous en avons figuré certains stades, liés à la virogenèse, mais sans caractériser les structures à DNA et sans fournir d'interprétation. En effet, reliquats de crêtes, structures à DNA et figures myéliniques finissent par constituer des ensembles inextricables que seule l'action de la DNase permet, dans une certaine mesure, d'analyser sur le plan morphologique.

Sous l'appellation de dégénérescence myélinique des mitochondries, des altérations diverses ont été décrites, principalement dans des foies humains; elles consistent essentiellement en assemblages parallèles de membranes ou lamelles altérées [([1]), *voir* aussi ([8]) et *bibl.*]; de telles structures sont assez différentes des figures myéliniques classiques.

Matériel et techniques. — Au matériel biologique antérieurement indiqué ([6]), nous ajoutons, d'une part des cultures entretenues sur BHK 21/13 du virus associé à la cellule carcinomateuse ascitique Krebs 2 ([4]) que nous avons isolé et sur lequel nous reviendrons et, d'autre part, des cancers solides provoqués chez le Hamster par inoculation de ces cultures (souche 22 *bis*). Chez les diverses cellules considérées, qui proviennent toutes du Hamster, la dégénérescence myélinique des mitochondries constitue la règle.

Nous utilisons les techniques décrites, dans les mêmes conditions; de plus, nous comparons à l'action de la DNase, celle de la RNase, ainsi que celle du mélange DNase (2 mg/ml, avec $MgSO_4$, 10^{-3})-RNase (1 mg/ml), agissant à 37°, pendant 6 h.

1° La désorganisation et la régression des crêtes mitochondriales s'accusent de plus en plus. Les reliquats de crêtes, à la périphérie de la mitochondrie, sont chargés de granulations inégales, opaques aux électrons, différentes des grains mitochondriaux fins vraisemblablement ribonucléoprotéiques. Ces granulations constituent des amas plus ou moins importants dont la position, l'orientation sont celles mêmes des reliquats de crête (*fig.* 1, 2 et 5). Dans la région centrale de la mitochondrie, se voient encore des structures à DNA, sous forme de filaments, de « baguettes », parfois épaissies ou associées à une petite masse très dense (*fig.* 1 et 2, *flèches*). Certains stades révèlent l'évolution des crêtes : elles sont libérées en partie, fragmentées, avec leurs deux parois épaissies et sombres, ou sont opaques en totalité (*fig.* 3, 4 et 5, *flèches*). De telles structures correspondent elles-mêmes aux « baguettes » de DNA décrites par les auteurs et même, lorsqu'elles sont paires, ou assemblées en figures complexes [*voir pl.* V de (6)], simulent une duplication; en fait, elles représentent des fragments de crêtes mitochondriales dégénérées : la plus grande réserve dans l'interprétation s'impose donc, à ce stade, et la caractérisation de DNA exige le recours au test à la DNase.

2° Les amas de granulations sombres peuvent se développer sur ou dans les crêtes mitochondriales elles-mêmes : elles les dilatent mais respectent plus ou moins leur disposition (*fig.* 6 et 7). Elles confluent en masses opaques aux électrons, dont les unes peuvent avoir une région centrale moins dense (*fig.* 8) et dont les autres constituent des amas irréguliers et totalement opaques, qu'il s'agisse de coupes transversales (*fig.* 9) ou sensiblement longitudinales [(*fig.* 10), *voir* aussi *fig.* 2, 7, 8 et 9 de (5)].

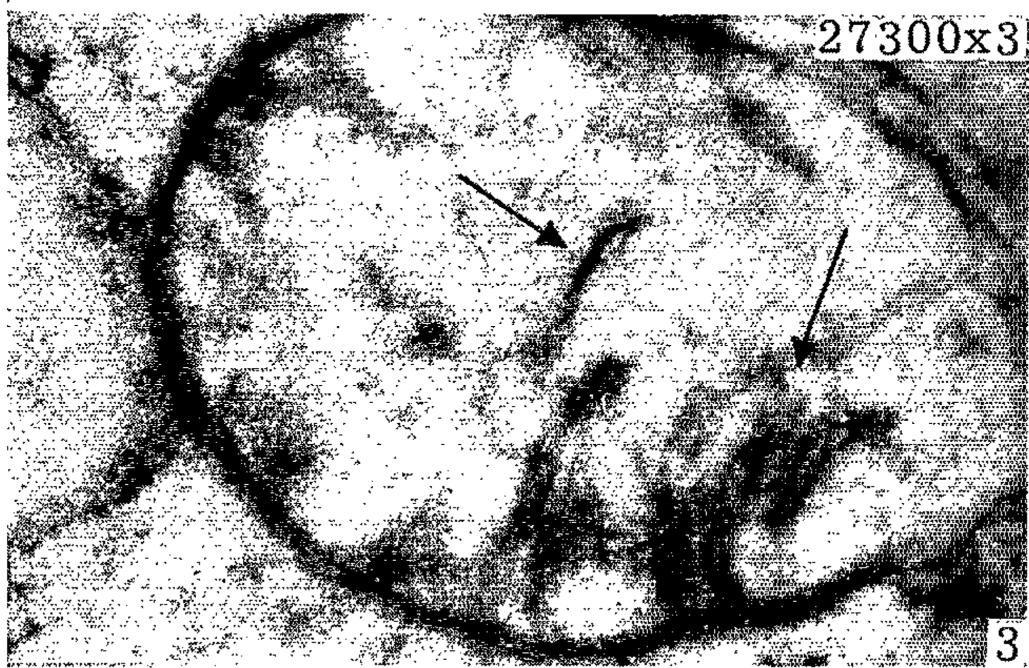
3° A d'autres stades, la dégénérescence myélinique des mitochondries est caractéristique (*pl.* III). A côté de quelques mitochondries d'aspect normal, se voient, d'une part, des vésicules mitochondriales gonflées avec filaments du type DNA (*fig.* 11, 12 et 16, *flèches*), accompagnés de petites masses denses; d'autre part, des résidus de mitochondries ayant perdu toute structure interne et dont l'origine ne peut être établie que par l'analyse de la série des nombreux stades dégénératifs. Nous en caractérisons quelques-uns : masses sombres étalées à l'intérieur des mitochondries et anneaux myéliniques, des vestiges arrondis de crêtes étant encore décelables (*fig.* 13 et 14), figures myéliniques classiques, feuilletées, multiples (*fig.* 15), filaments myéliniques réguliers et parallèles constituant, soit des anneaux périmitochondriaux [(*fig.* 18, *voir* aussi *fig.* 6, 10, 11, 14, 19

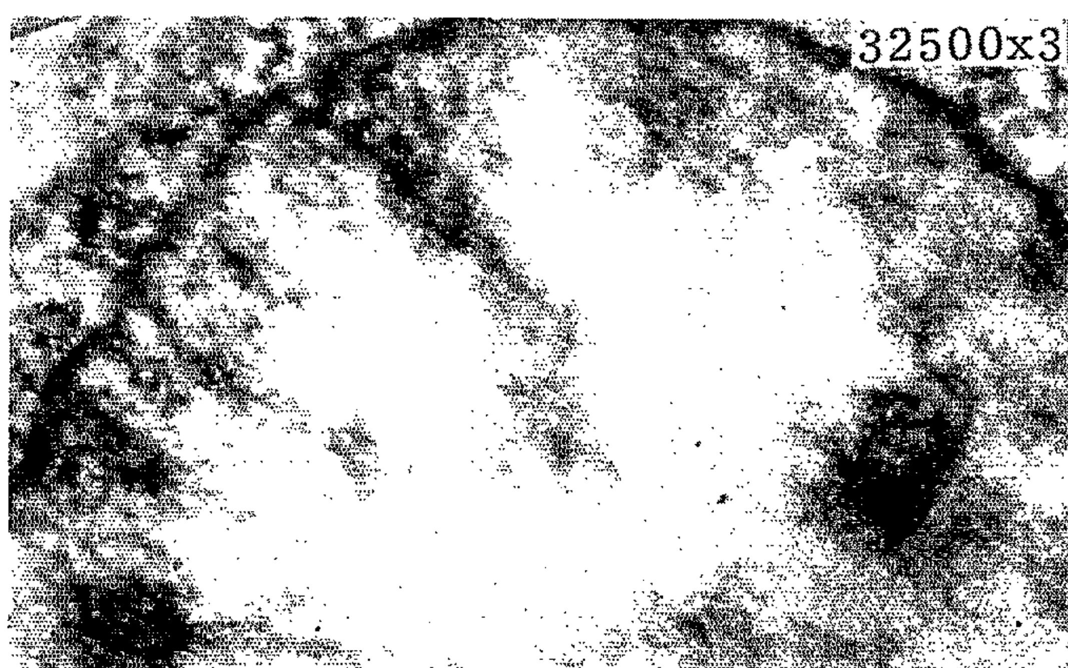
EXPLICATION DES PLANCHES.

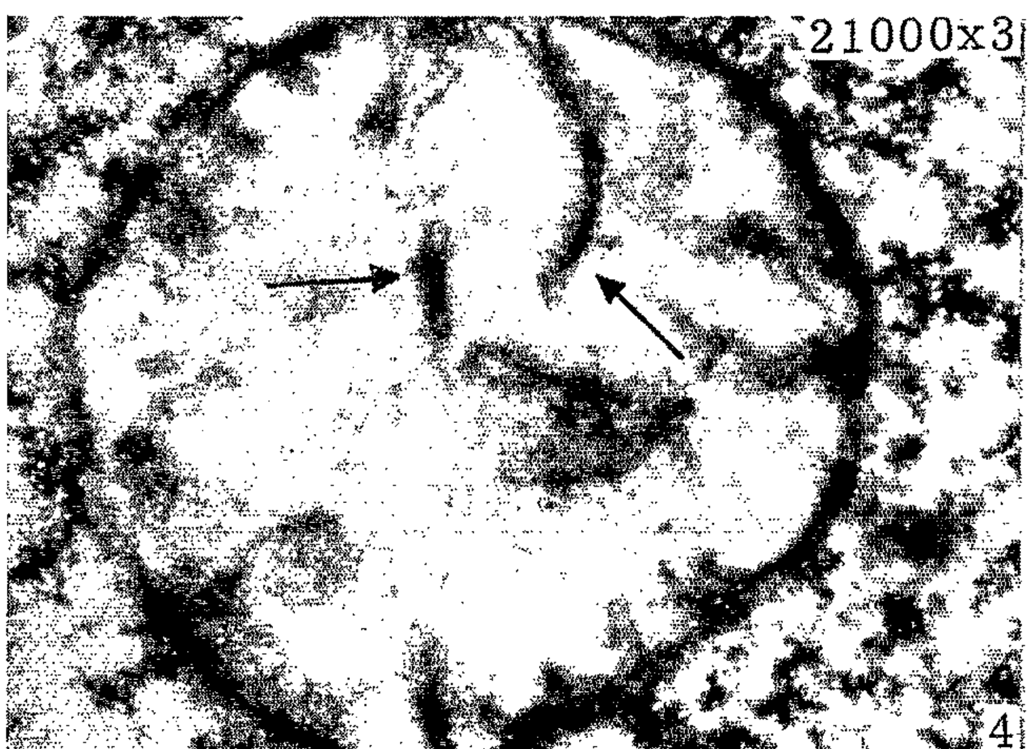
(*a*) Sous-lignée BHK 21/13 virosée : *fig.* 2, 3, 4, 8 et 9; (*b*) Souches cancéreuses H 54 (A ou B) : *fig.* 6, 7 et 10 (5e passage); 11 à 19 (62e au 70e passage); 21 à 31 (70e au 74e passage); (*c*) Sous-lignée BHK 21/13 avec culture du virus isolé de la cellule carcinomateuse ascitique Krebs 2 : *fig.* 1 et 5; (*d*) Cancer induit chez le Hamster nouveau-né par inoculation de (*c*) : *fig.* 20. M, mitochondries à divers stades de la dégénérescence myélinique; V, plage virale dégénérée (*explications dans le texte*).


19800x3
1


38500x3
2


27300x3
3


32500x3


21000x3
4

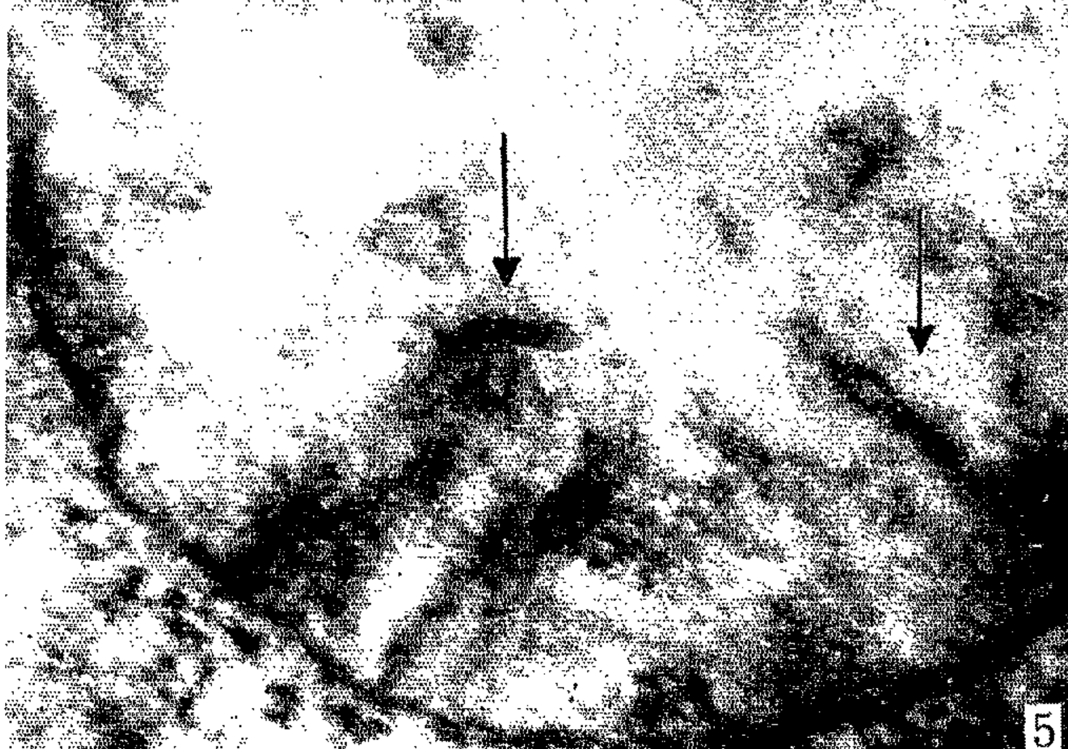
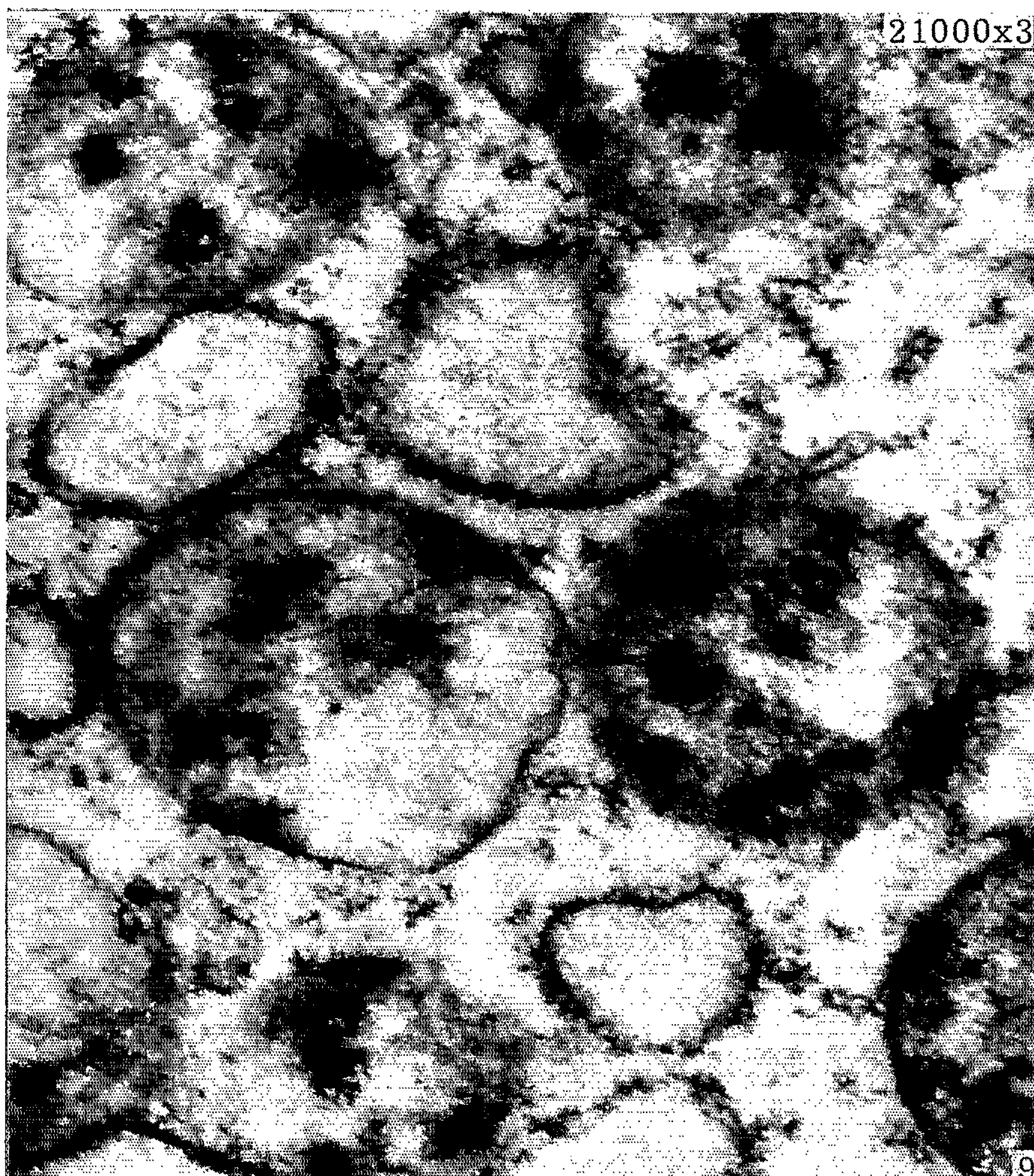

5

PLANCHE II.

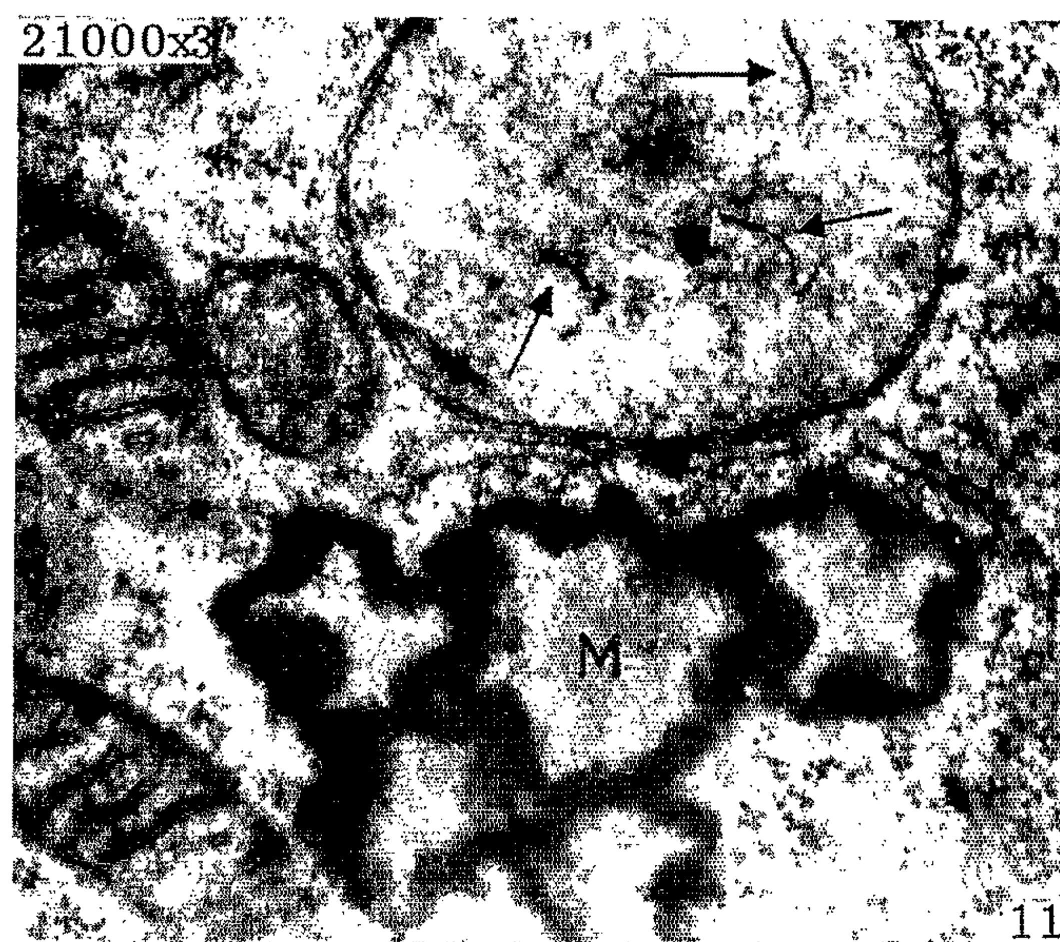


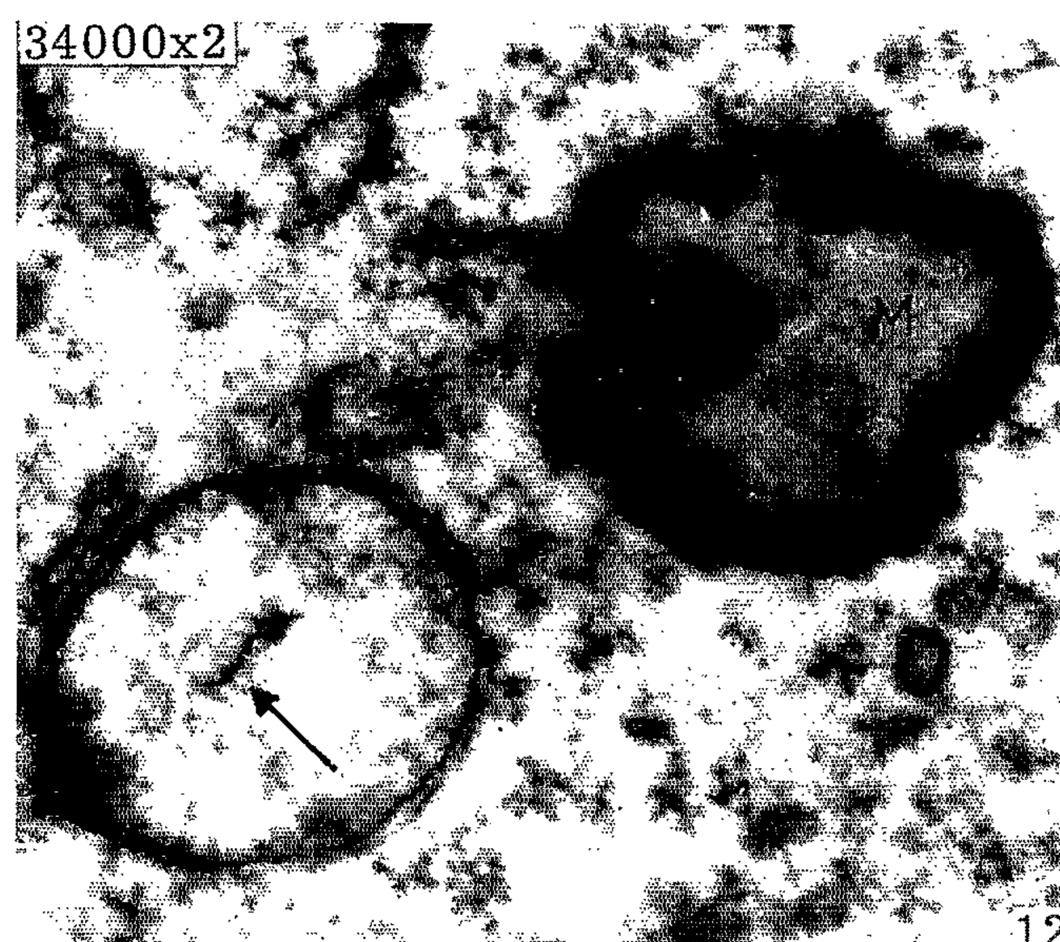


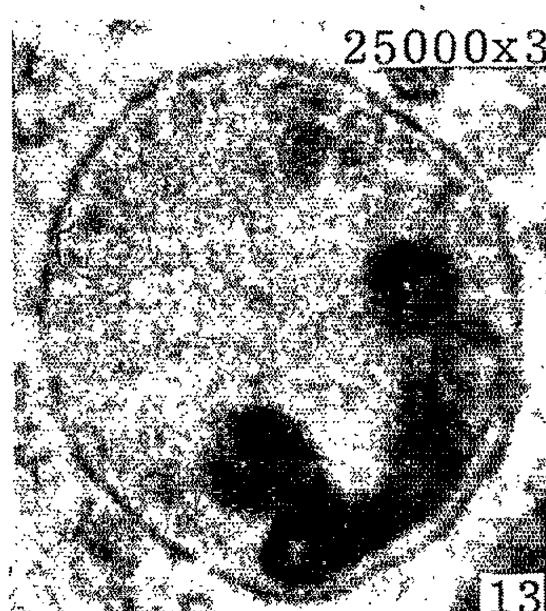






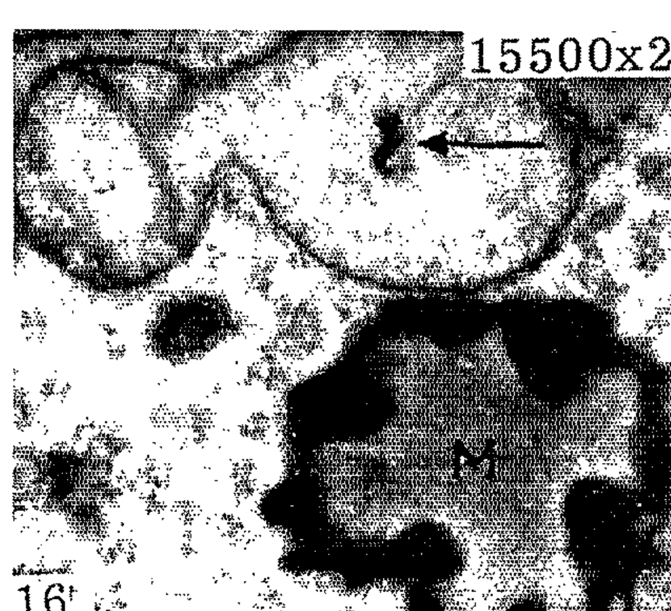

21000x3
M
11

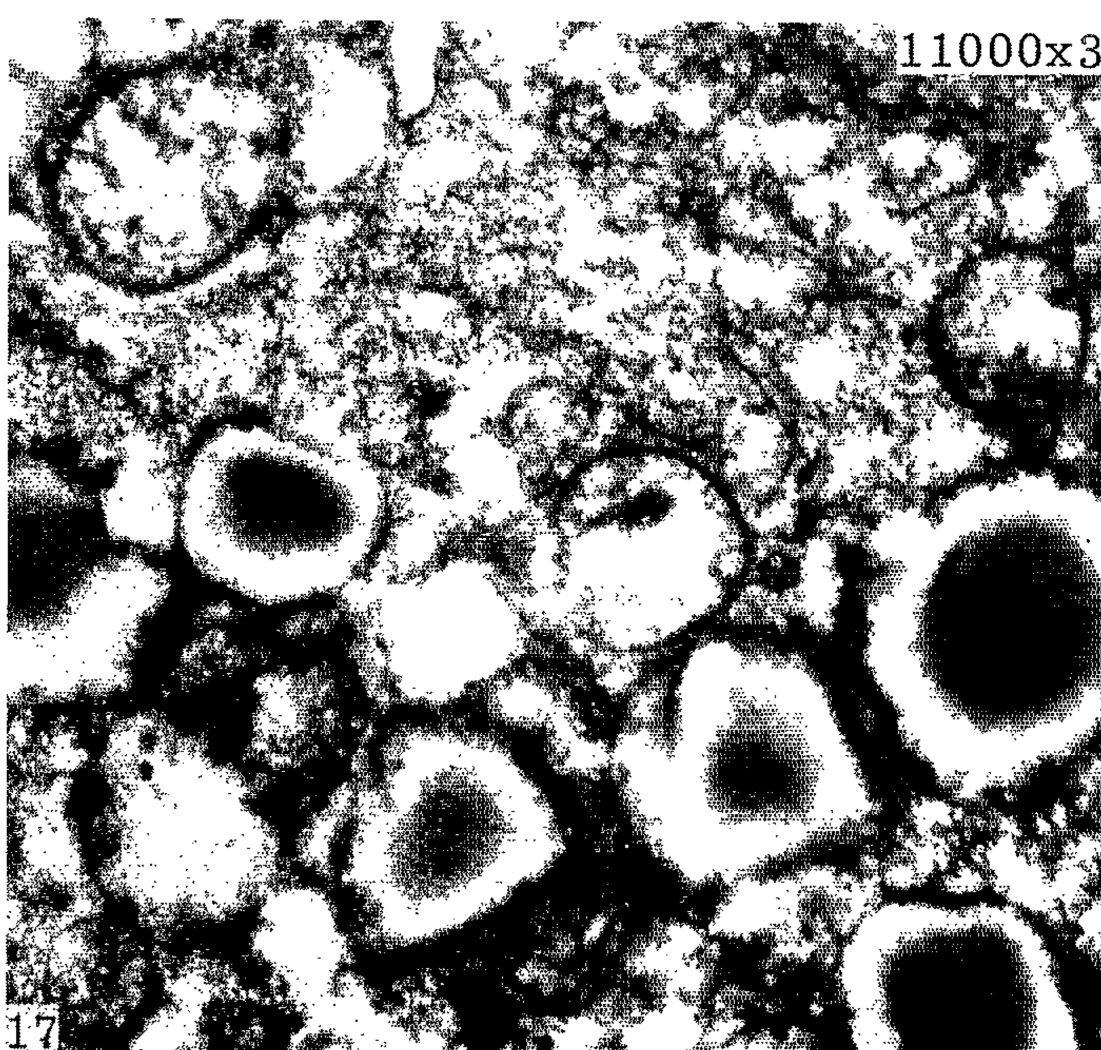

34000x2
M
12

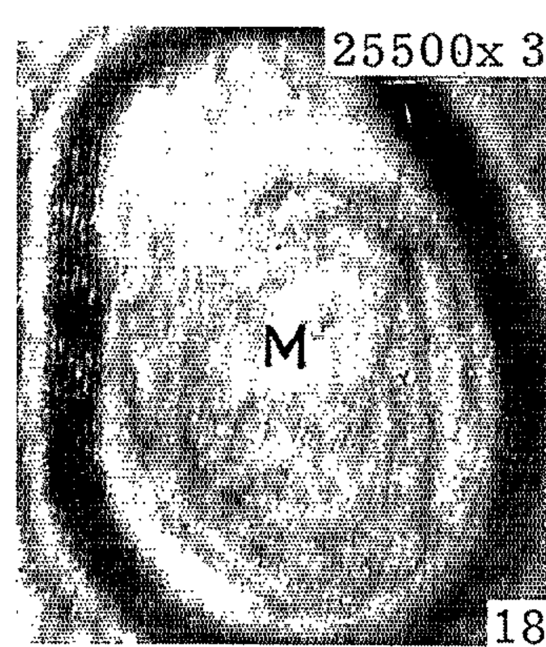

25000x3
13

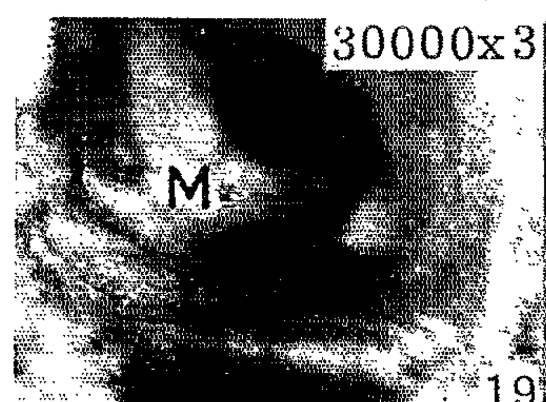

17500x3
14


15
14300x3


15500x2
M
16

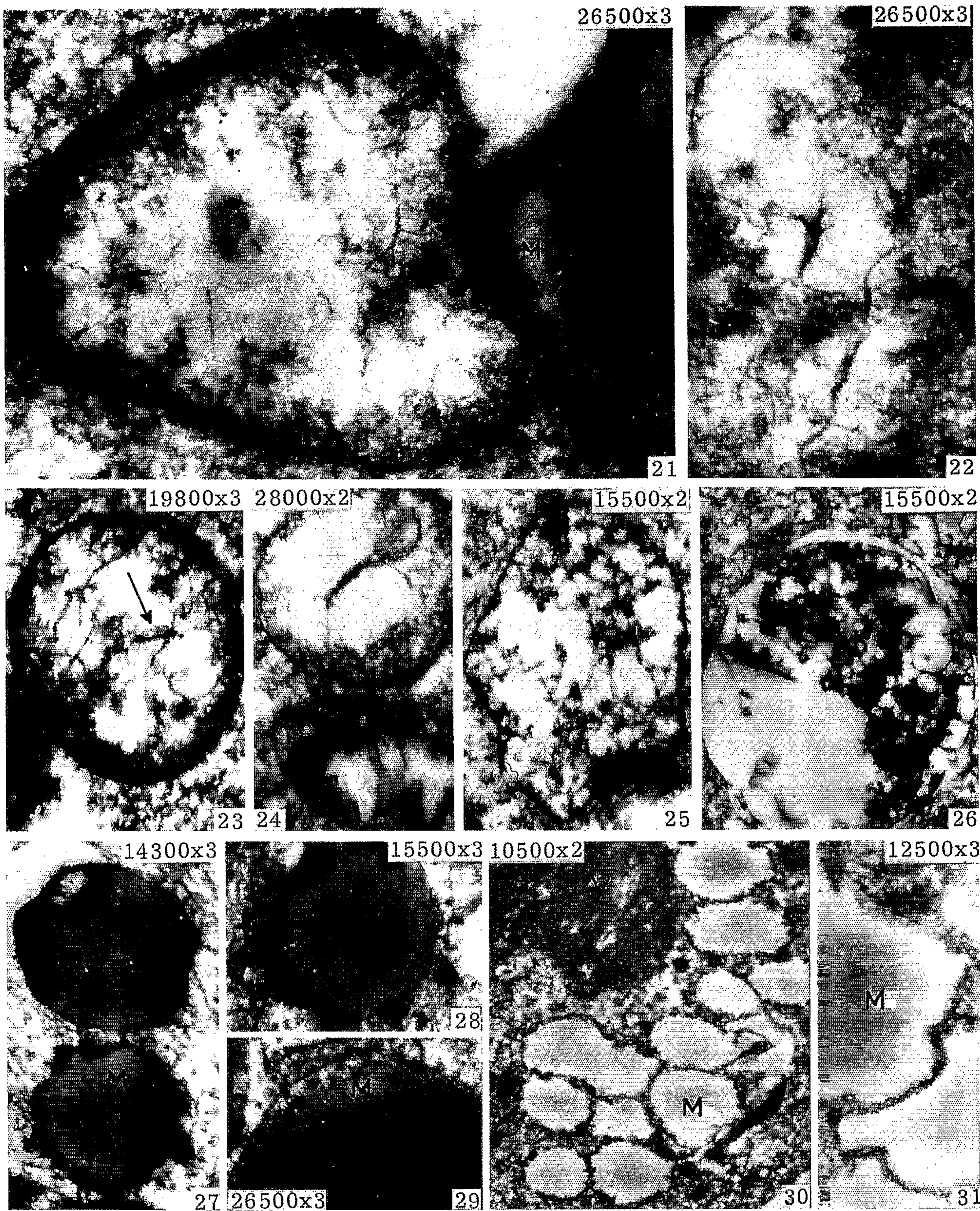

11000x3
17


25500x 3
M
18


30000x3
M
19


41000x2
M
20

Planche IV.


26500x3
M
21
26500x3
22
19800x3
23
28000x2
24
15500x2
25
15500x2
26
14300x3
M
27
15500x3
28
26500x3
M
29
10500x2
M
30
12500x3
M
31

de ([5])], soit des nappes intramitochondriales (*fig.* 19); enfin, résidus à coque épaissie, souvent sinueuse, très sombre (*fig.* 11, 12, 16 et 21 *à droite*), groupés en plages plus ou moins importantes. Aux stades terminaux, il ne subsiste de la mitochondrie qu'une masse arrondie, partiellement ou entièrement sombre, peu différente d'une enclave lipidique banale. L'observation montre qu'il s'agit de mitochondries achevant leur cycle de dégénérescence; d'ailleurs, on distingue encore, à leur périphérie, divers rudiments de la coque myélinique (*fig.* 27 et 28) et même de la paroi mitochondriale primitive (*fig.* 29). A ces globules succèdent finalement des fantômes plus ou moins vides (*fig.* 17, 30 et 31), confluant autour de plages virales, elles-mêmes dégénérées (*fig.* 30). Ajoutons que des aspects analogues se retrouvent parmi les mitochondries des cancers solides, induits chez le Hamster par l'inoculation de nos culture (*fig.* 20).

4° L'action des nucléases est étudiée aux divers stades. Si, dans les mitochondries normales ou subnormales, la DNase dépolymérise DNA *in situ*, sans laisser persister de structures ([6]), son effet est plus nuancé, au cours des étapes de la dégénérescence. D'une part, elle creuse des loges de digestion totale (*fig.* 23, 24 et 25), mais, de l'autre — alors qu'elle contribue encore à désorganiser les restes de crêtes périphériques, comme aux stades initiaux ([6]) — elle respecte, dans la région centrale, des « baguettes » épaissies (*fig.* 23, *flèche*), des reliquats filamenteux de crêtes (*fig.* 23 et 24) et, bien entendu, les masses myéliniques (*fig.* 15, 17, 18, 19, 25 et 26). Sans le test à la DNase, les reliquats filamenteux considérés (notamment *fig.* 22, 23 et 24) pourraient en imposer pour des structures à DNA. En outre, on vérifie que ces reliquats sont, comme les formations myéliniques de diverses tailles, insensibles à la RNase (*fig.* 15, 21, 22, 24, 25 et 26). Il se pourrait donc que des structures à DNA, comme les « baguettes » épaissies, ne soient associées qu'à une quantité peu importante de RNA, ou du moins que sur cette association la RNase soit inactive [*voir* ([3])]. Par contre, il est vraisemblable que les structures à DNA se lient à des lipides : on constate, en effet, leur très générale relation avec les petites masses myéliniques en développement et leur surcharge [*fig.* 11, 12 et 16 de ([6])].

Lorsque la dégénérescence est très avancée et que la mitochondrie a pris pratiquement l'aspect d'une enclave lipidique banale, la DNase peut encore creuser de petites loges dans la région périphérique (*fig.* 27, *en haut*), ou le long du reliquat visible de la membrane mitochondriale (*fig.* 29), mais la région lipidique centrale est évidemment insensible (*fig.* 27, 28 et 29).

Finalement, aux stades ultimes de la dégénérescence, lorsque les globules sont eux-mêmes en grande partie vidés de leur contenu lipidique (*fig.* 17, 30 et 31), le mince liséré qui borde ces fantômes mitochondriaux est finement réticulé après action de la DNase : il porte de multiples et minuscules logettes, comme si du DNA associé avait pu, à ce stade, en être extrait (*fig.* 30 et 31).

Discussion. — A. Dans toutes les cellules étudiées, la dégénérescence mitochondriale atteint une ampleur caractéristique. Il s'agit de dégénérescence myélinique classique, avec figures feuilletées et filamenteuses. Débutant par de faibles masses intramitochondriales, elle évolue jusqu'à la transformation totale des mitochondries en globules d'aspect lipidique. Les cellules de Hamster se révèlent un matériel propice à l'observation de la dégénérescence myélinique des mitochondries. Or, le Hamster fait preuve d'une aptitude remarquable à réagir par des néoplasies à des incitations virales ou cellulaires.

B. L'accroissement de DNA dans la mitochondrie, corrélatif du développement de la dégénérescence myélinique pose, de nouveau, des problèmes d'ordre à la fois génétique, virologique et carcinologique : rôle du chondriome dans certaines maladies transmissibles, dans certaines infections virales, dans certains cancers [*voir* (9), (2), (3)].

C. DNA qui, du moins dans les vésicules mitochondriales dégénératives, semble ne pas avoir de substrat protéique organisé (6), qui ne paraît pas être lié à des quantités importantes de RNA, contracte vraisemblablement des associations avec des lipides : ceux-ci le surchargent, le masquent et sont apparemment responsables, à ce stade, de son insensibilité à la DNase [*voir* (3)]. Il se pourrait que les « corps globulaires » décrits dans les mitochondries en dégénérescence des cellules de la tumeur ascitique d'Ehrlich de la Souris et qui sont en rapport avec les structures à DNA qu'ils pourraient altérer (3), correspondent à un processus de dégénérescence modérée, analogue à celui qui, dans les mitochondries pathologiques du Hamster, prend une ampleur considérable. L'hypothèse d'un blocage des fonctions métaboliques de DNA mitochondrial par une surcharge lipidique dégénérative (6) pourrait avoir un certain caractère de généralité.

D. Il n'est pas exclu, d'après les résultats de l'action de la DNase, que DNA persiste dans la matière myélinique mitochondriale et qu'il puisse, en fin de compte, passant dans le hyaloplasme, contribuer à modifier l'équilibre physiologique nucléocytoplasmique.

(1) A. M. Jezequel, *J. Ultrastructure Research*, 3, 1959, p. 210; *voir aussi* : *Semaine des Hôp. Path.-Biol.*, 10, 1962, p. 501.
(2) S. Nass et M. M. K. Nass, *J. Nat. Cancer Inst.*, 33, 1964, p. 777 (*voir biblio.*).
(3) S. Nass, M. M. K. Nass et U. Hennix, *Bioch. Biophys. Acta*, 96, 1965, p. 426.
(4) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 393.
(5) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6018.
(6) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7054 (*voir biblio.*).
(7) J.-André Thomas, J. P. Fouquet, E. Hollande, M. Pouchelet et D. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6273.
(8) E. J. Wills, *J. Cell. Biol.*, 24, 1965, p. 511 (*voir biblio.*).
(9) M. W. Woods et H. G. du Buy, *Science*, 102, 1945, p. 591.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne* et *Institut Pasteur*, 7, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le glutarimide et l'activité de la thalidomide. Étude spectrale étendue jusque vers* 2 050 Å. Note de Mme **Simone Champy-Hatem**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des composés du phtalimide très diversement substitués a permis d'établir que la réaction de l'imidazole sur le carbonyle du phtalimide présentait un caractère de généralité en raison, semble-t-il, d'un échange électronique réalisé entre l'azote basique de l'imidazole et le carbonyle du phtalimide par l'effet inductif du noyau benzène. D'autre part, le noyau glutarimide subit, comme le phtalimide, la scission hydrolytique en milieu alcalin et ses échanges sont facilités par l'effet tampon de l'imidazole [(1), (2)].

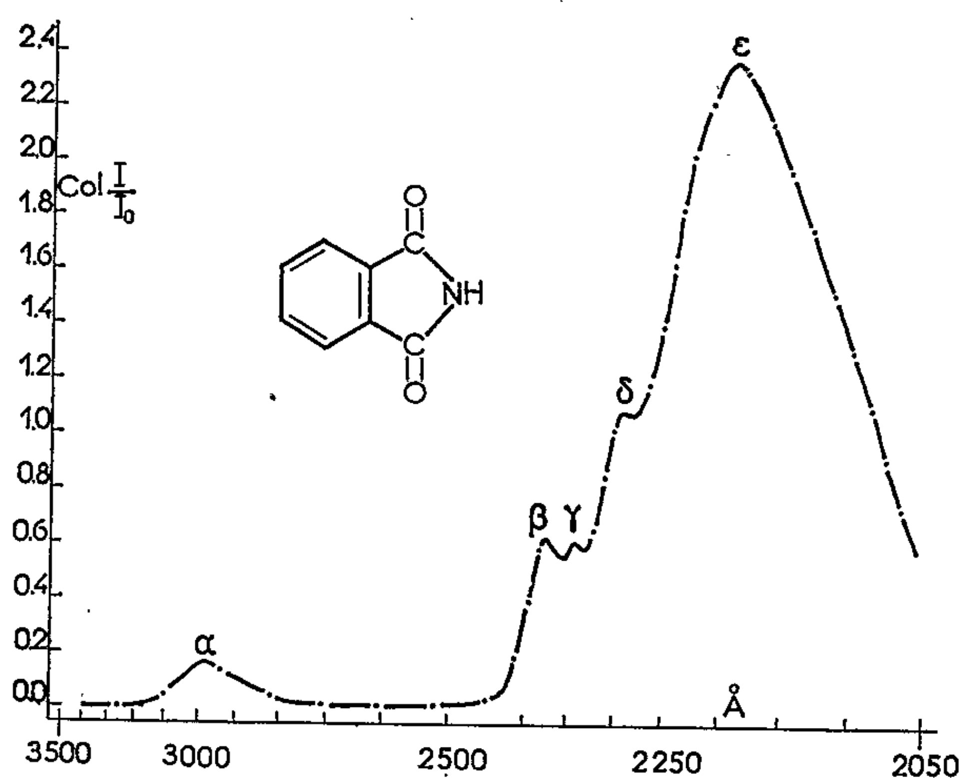


Fig. 1. — Spectre du phtalimide en phase aqueuse.
Épaisseur $e = 0{,}04$ cm.

Le rôle du noyau glutarimide de la thalidomide, dans la réaction du phtalimide de la même molécule, demandait à être précisé et l'étude d'aujourd'hui permet de mettre en lumière son efficacité réelle.

Afin d'obtenir une précision plus grande, la recherche s'étend jusque vers 2 050 Å, région non encore explorée dans les examens précédents. Le phtalimide et ses composés ont, vers 2 200 Å, des bandes dont l'une est très intense, et sa disparition progressive permet de saisir des nuances non perceptibles dans l'ultraviolet plus proche (*fig.* 1).

Observons dans ce champ plus vaste, la scission hydrolytique comparée du phtalimide et de la thalidomide, scission produite en excès d'ions $\overline{\text{O}}\text{H}$ (*fig.* 2 et 3).

On remarque d'abord la pente généralement plus élevée des courbes de la thalidomide, due à l'absorption croissante dans l'ultraviolet des composés du glutarimide ([3]); ensuite, et ceci est le nœud de la question, la plus grande vitesse réactionnelle de la thalidomide.

Une hydrolyse par la soude M/100, qui demande 55 mn au phtalimide, s'accomplit en moins de 5 mn avec la thalidomide et, pour obtenir des

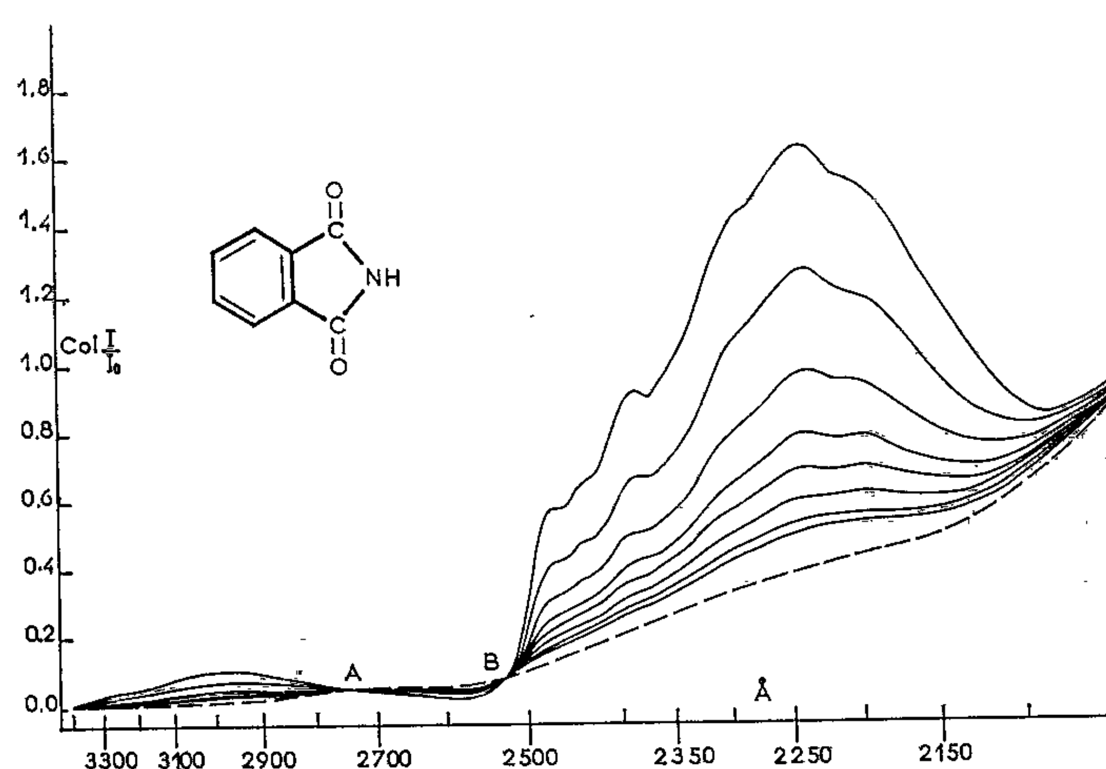


Fig. 2. — Processus évolutif du phtalimide introduit dans une solution de soude M/100 Variation de la densité optique objectivant la scission hydrolytique. Temps réactionnel total : 55 mn.

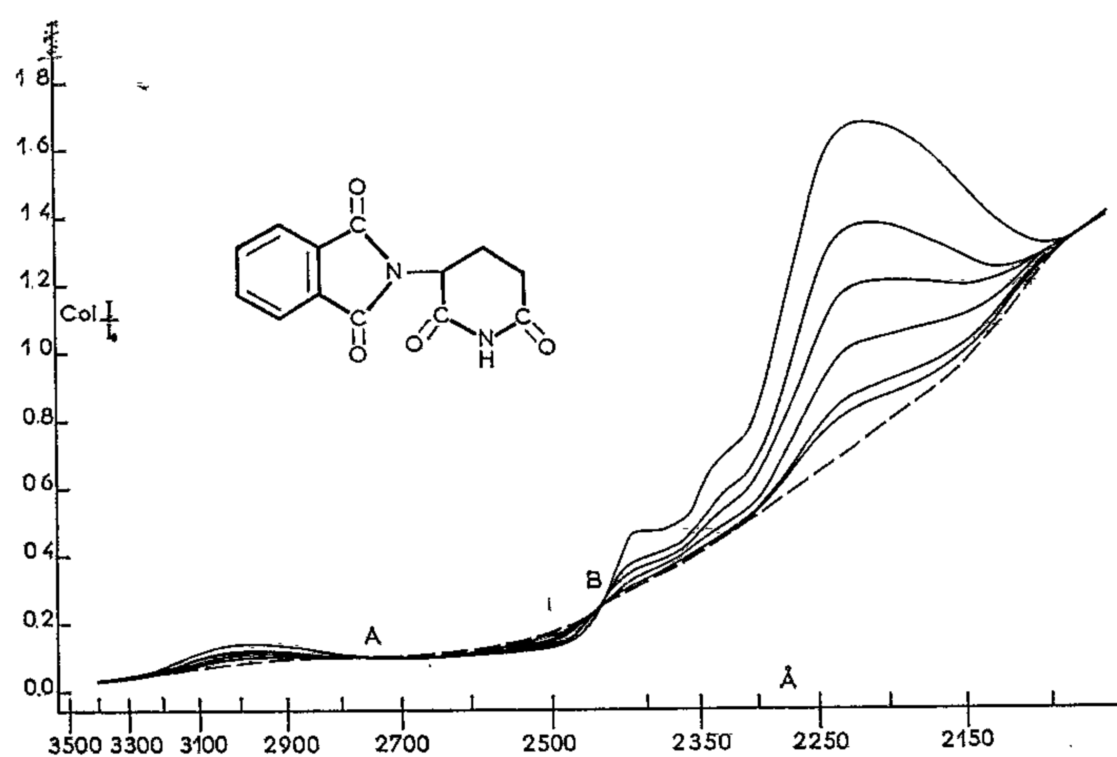


Fig. 3. — Processus évolutif de la thalidomide introduite dans une solution de soude M/500. Variation de la densité optique objectivant la scission hydrolytique. Temps réactionnel total : 55 mn.

cinétiques du même ordre, il est nécessaire de prendre la soude M/100 dans le cas du phtalimide et la soude M/500 dans celui de la thalidomide (*fig.* 2 et 3).

Étendons l'examen au N-butylphtalimide. Prenons les trois substrats en phase aqueuse dans des conditions de concentrations et de densités optiques très comparables (*fig.* 4). Observons leur scission par introduction

de quantités identiques d'une même solution alcaline (*fig.* 5 et 6). On relève les valeurs suivantes pour le temps réactionnel total θ dans la soude M/1000 et dans la soude M/2000 (θ_1 et θ_2).

Substrats.	Temps réactionnel total θ (mn). θ_1.	θ_2.
Thalidomide	12	30
N-butylphtalimide	25	60
Phtalimide	25	60

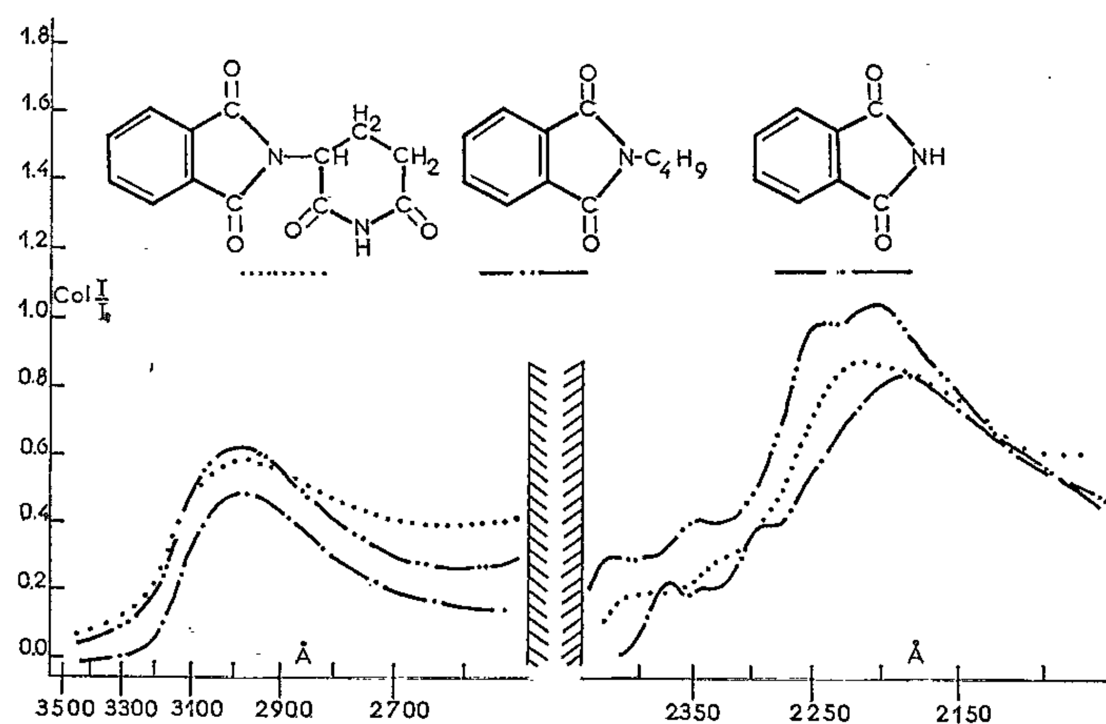


Fig. 4. — Spectre des substrats en phase aqueuse. Concentrations et densités optiques rendues comparables. Épaisseur $e = 1$ cm dans la région de 3 000 Å; et 0,1 cm dans la région de 2 200 Å. L'étude de la scission hydrolytique comparée des trois substrats sera faite à partir de ces milieux.

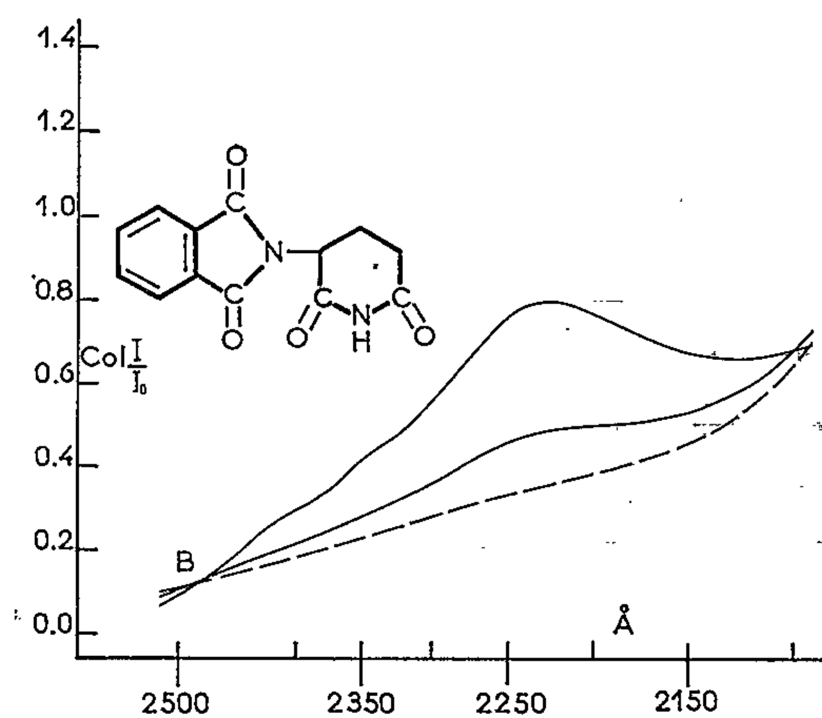


Fig. 5.

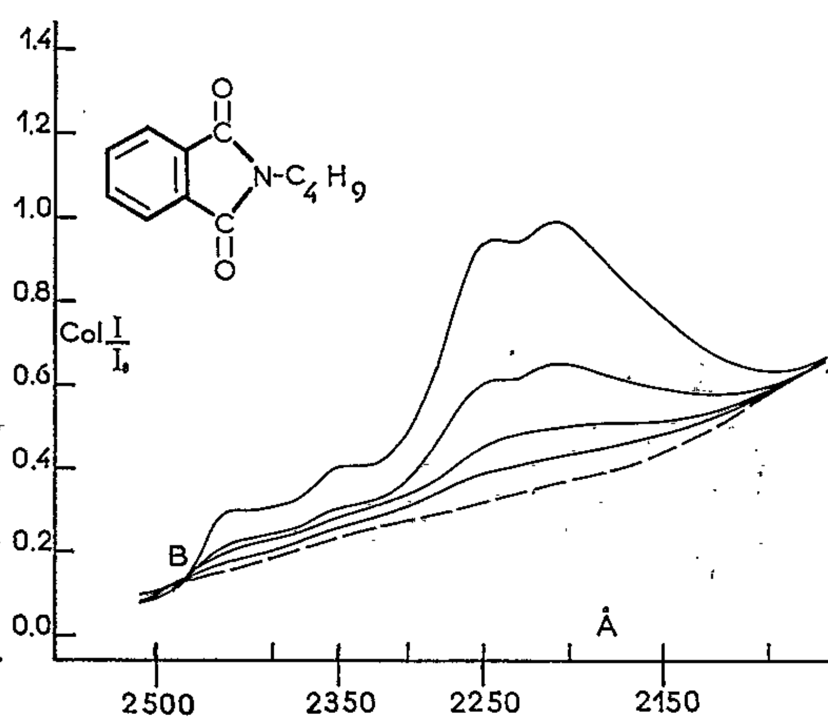


Fig. 6.

Fig. 5. — Processus évolutif de la thalidomide. Solution aqueuse du substrat (*fig.* 4) alcalinisée et diluée par addition à 50 % de soude M/500. Épaisseur $e = 0,2$ cm. Premier spectre 1 mn; spectre suivant lu après 6 mn. Temps réactionnel total : 12 mn. Le pH du mélange se maintient aux environs de 8,5.

Fig. 6. — Processus évolutif du N-butylphtalimide. Solution aqueuse du substrat (*fig.* 4) alcalinisée et diluée par addition à 50 % de soude M/500 Épaisseur. $e = 0,2$ cm. Premier spectre lu après 1 mn; spectres suivants lus toutes les 6 mn. Temps réactionnel total : 25 mn. Le pH du mélange se maintient aux environs de 8,5.

Il reste à comparer le seuil des réactions. Il suffit de choisir une solution alcaline suffisamment diluée pour que la réaction soit interrompue et fixée dans son état naissant. Il importe de se placer dans une région du spectre où des bandes très sensibles disparaissent les premières. Cette condition se réalise vers 2 400 Å. Le phénomène attendu se produit alors, *seule la thalidomide réagit sensiblement dans ces conditions limites. L'étude peut, dans cette région, s'étendre à l'imidazole qui, dans l'ultraviolet plus lointain, est trop absorbant, et le même choix s'observe* (*fig.* 7).

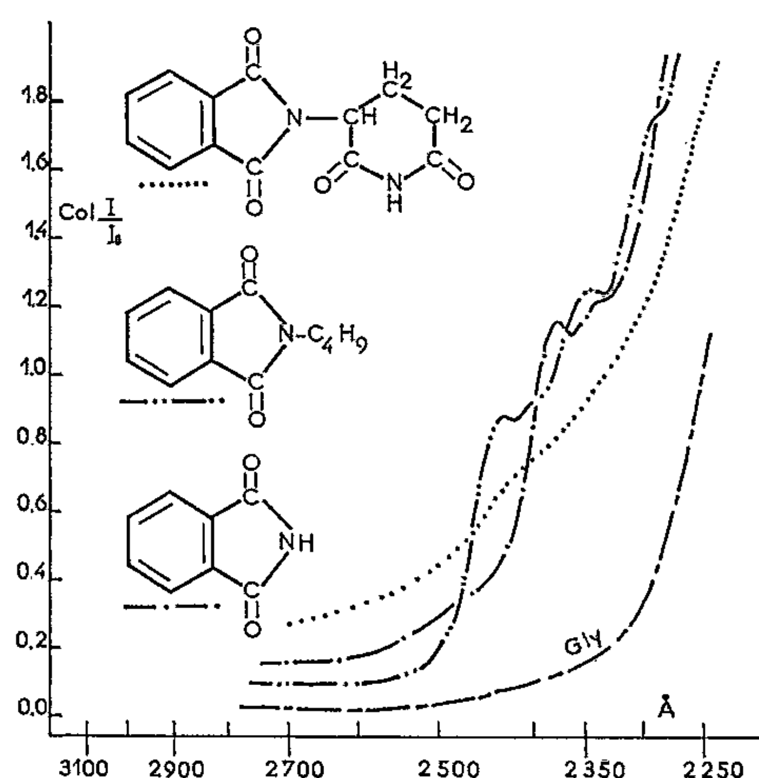


Fig. 7. — Substrats observés au contact de l'imidazole M/2000. Réaction stoppée dans son état naissant. Examen du seuil. La réaction de la thalidomide est nettement plus avancée que celle des deux autres substrats. Le spectre des substrats est pris par rapport à l'eau et l'imidazole est lu dans les mêmes conditions spectrales.

D'autres travaux, sur les dérivés de l'acide *o*-benzoylbenzoïque signalent une augmentation de la vitesse de saponification des esters par participation du carbonyle cétonique de la même molécule [(4), (5), (6)]. Peut-on faire un rapprochement entre l'une et l'autre vitesses accrues ? Toujours est-il que le comportement du noyau glutarimide retentit visiblement sur le processus évolutif du second groupement moléculaire de la thalidomide. Intensifiant sa réaction, il en élargit le champ, il en abaisse le seuil.

(1) S. Champy-Hatem, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4208.
(2) S. Champy-Hatem, *Arzneim. Forsch.* (*Drug Res.*), 15, 1965, p. 508.
(3) S. Champy-Hatem, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 149, nos 18-19, 1965, p. 426.
(4) M. S. Newman et S. Hishida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3582.
(5) F. Ramirez, B. Hausen et N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4588.
(6) M. L. Bender et M. S. Silver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4589.

(*Laboratoire de l'Académie de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e.)

PHARMACOLOGIE. — *Effet anti-inflammatoire de la nicotinyldihydrocodéine.* Note (*) de MM. **Raymond Cahen**, **André Boucherle**, Mlles **Françoise Bernard** et **Danielle Bonnet**, présentée par M. Léon Binet.

La nicotinyldihydrocodéine et les analgésiques morphiniques administrés per os et par voie intrapéritonéale chez le Rat, sont anti-inflammatoires.

Depuis l'introduction en thérapeutique de la cortisone par Hench, les médicaments anti-inflammatoires voient s'accroître leur nombre. Alors que les salicylates et les antipyrétiques (phénylbutazone) ont été systématiquement étudiés, les analgésiques morphiniques n'ont, à notre connaissance, donné lieu à aucune recherche d'activité anti-inflammatoire. La présente Note concerne l'activité de la morphine, de la codéine, la dihydrocodéine et la nicotinyldihydrocodéine comparée à celle d'anti-inflammatoires classiques.

Matériel et méthode. — La méthode d'évaluation utilisée est l'inhibition de l'œdème de la patte du Rat, produit par l'injection d'une suspension de kaolin dans l'aponévrose plantaire. Après sacrifice des animaux, 30 mn après injection de l'agent inflammatoire, on évalue l'intensité de l'œdème par pesée de la patte sectionnée au niveau de l'articulation tibio-tarsienne ([1]) dans des conditions standardisées ([2]). L'analyse statistique des résultats était effectuée par la méthode de Fisher ([3]).

Action anti-inflamatoire. Œdème au kaolin

Produits.	Doses (mg/kg).	Nombre de rats.	Diminution de l'œdème (%).	P.
	I. *Voie intrapéritonéale.*			
Phénylbutazone	10	5	0	$0,7 > P > 0,6$
	40	5	2	$0,7 > P > 0,6$
	80	11	13	$0,02 > P > 0,01$
	100	12	45	$< 0,01$
	150	12	50	$< 0,01$
Acide acétylsalicylique	150	6	19	$< 0,01$
	250	12	35	$< 0,01$
	400	12	44	$< 0,01$
	500	6	68	$< 0,01$
Nicotinyldihydrocodéine	5	6	0	$0,4 > P > 0,3$
	10	36	31	$< 0,01$
	15	6	35	$< 0,01$
	20	12	40	$< 0,01$
	25	17	39,6	$< 0,01$
	50	61	37	$< 0,01$
	75	17	40	$< 0,01$

I. *Voie intrapéritonéale.* (suite)

Produits.	Doses (mg/kg).	Nombre de rats.	Diminution de l'œdème (%).	P.
Dihydrocodéine	5,8	18	21	0,2 > P > 0,1
	8,6	18	24	< 0,01
	14,4	6	31	< 0,01
	21,5	6	32	< 0,01
	28,8	6	37	< 0,01
Codéine	50	11	5	0,2 > P > 0,1
	75	6	11	0,5 > P > 0,4
Morphine	20	11	9	0,1 > P > 0,05
	50	6	20	0,05 > P > 0,02
	75	4	54	< 0,01
	II. *Voie gastrique.*			
Phénylbutazone	500	3	58	< 0,01
Acide acétylsalicylique	400	12	52	< 0,01
Nicotinyldihydrocodéine	75	6	30	0,05 > P > 0,02
	150	34	37	< 0,01
	300	6	42	< 0,01
Codéine	100	6	32	0,05 > P > 0,02

Résultats. — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. Il ressort de nos essais que la morphine, la codéine et surtout la dihydrocodéine et la nicotinyldihydrocodéine exercent une action anti-inflammatoire significative (P < 0,02) plus intense que celle de la phénylbutazone et de l'acide acétylsalicylique. L'effet s'observe après administration non seulement par voie intrapéritonéale mais par voie gastrique. Le mécanisme de cette action n'est pas élucidé; ces résultats, toutefois, sont à rapprocher de l'effet inhibiteur qu'exerce la morphine sur la hyaluronidase (4) dont on sait le rôle dans le processus inflammatoire.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. R. PARRATT et G. B. WEST, *Brit. J. Pharmacol.*, 13, 1958, p. 65.

(2) R. CAHEN, J. NADAUD, M. SAUTAI et J. CLÉMENT, *J. Physiol.*, 54, 1962, p. 306.

(3) R. FISHER, *Statistical methods for Research workers*, Oliver et Boyd, Edimbourg, 1956.

(4) R. CAHEN et M. GRANIER, *Yale J. Biol. Med.*, 16, 1944, p. 257.

(Centre de Recherches Lafon, 1, rue G.-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.)

VIROLOGIE. — *Transmission de la rage par la voie respiratoire aux animaux de laboratoire.* Note (*) de M. **Pascu Atanasiu** [1], présentée par M. Pierre Lépine.

Trois souches de virus rabique ont été inoculées par les voies aériennes à des animaux nouveau-nés ou adultes. Sur 308 animaux infectés 159 ont contracté la rage. Après le cerveau, c'est dans le poumon que la multiplication du virus est la plus importante. On trouve du virus libre dans la trachée et dans les reins, mais non dans l'urine des animaux paralysés. Des hamsters nouveau-nés ont contaminé leurs mères.

Les effets de l'inoculation par les voies respiratoires de souches de virus rabique à des animaux nouveau-nés n'ont pas été étudiés à notre connaissance. On sait pourtant que l'atmosphère de certaines grottes habitées par des chauves-souris s'est montrée infectieuse pour l'homme et les animaux d'expérience qui y ont séjourné [2]. Ce fait soulève plusieurs problèmes sur la possibilité d'infection rabique par voie respiratoire, sur le lieu de multiplication et le mode d'élimination du virus.

Matériel et méthodes. — *Virus.* — Nous avons utilisé trois souches de virus de la rage : la souche CVS/24, une souche bovine CPZ/1 transmise depuis peu à la souris et adaptée à la culture de tissu, enfin la souche Pasteur également adaptée à la culture de tissu.

Animaux. — Les animaux utilisés ont été des souris, des hamsters, des mérions nouveau-nés et quelques animaux adultes. Tous les animaux malades ont été sacrifiés; le diagnostic des prélèvements (cerveau, trachée, rein, urine) a été fait par coloration directe à l'immuno-fluorescence et titrage du virus par inoculation intracérébrale à des souris.

Voie d'inoculation. — On inocule le virus dilué à 10^{-2} : *a*) par la voie nasale en déposant une goutte, avec une pipette Pasteur, sur le museau de l'animal; *b*) par la voie respiratoire sous forme d'aérosol. Pour ce faire on dispose sous une hotte munie d'une lampe à rayons ultraviolets un bocal pourvu d'une grille métallique et fermé d'un couvercle percé. Les animaux sont déposés sur la grille et le virus dispersé par aérosol dans l'atmosphère du bocal par le trou du couvercle au moyen d'un vaporisateur. Les animaux sont maintenus dans cette atmosphère pendant 10 mn, puis exposés aux rayons ultraviolets sous la hotte pendant 5 mn avant d'être replacés dans la cage de leur mère.

Résultats. — *Expérience I.* — On inocule par la voie nasale des souriceaux nouveau-nés avec les trois souches de virus. Sur un total de 56 animaux, 24 ont fait une rage confirmée.

Expérience II. — On inocule de même la souche bovine CPZ/1 à des hamsters et souriceaux nouveau-nés : 4 hamsters sur 5 et 7 souris sur 7 contractent la rage. Les organes de l'un des hamsters malades sont prélevés pour titrage du virus. Dans le poumon, le virus a un titre supérieur à $10^{3,5}$,

à $10^{6,2}$ dans le cerveau; il est présent dans les reins, présent et libre dans la trachée mais n'a pas été mis en évidence dans l'urine.

Dans l'*expérience III* on inocule la même souche de virus CPZ/1 à des hamsters et des souris par les deux voies respiratoire et nasale. Sur 11 hamsters inoculés par la voie respiratoire, 11 font la rage, et par la voie nasale 3 sur 8. La souris a été moins sensible à l'inoculation par la voie aérienne (1 rage sur 11). On a trouvé du virus libre dans la trachée des hamsters inoculés par la voie respiratoire et chez les souris inoculées par la voie nasale.

On réalise les expériences suivantes en utilisant la voie respiratoire avec la souche CVS/24 entretenue sur cerveau de souris et la souche CPZ/1 adaptée à la culture de tissu.

Expérience IV. — Souche CVS/24 : 19 sur 20 des hamsters inoculés par la voie aérienne font la rage et 6 souris sur 25 (AF +++). Les poumons des souris malades contiennent plus de $10^{3,5}$ de virus rabique.

Expérience V. — La souche CPZ/1 (titre $> 10^{4,5}$), adaptée à la culture de tissu est inoculée par la voie respiratoire à des souriceaux nouveau-nés : 23 sur 23 et 8 souris adultes sur 10. Il y a du virus dans les poumons des deux groupes d'animaux ($10^{2,73}$ et $10^{2,5}$) du virus présent dans la trachée, dans le cerveau ($10^{7,2}$ et $10^{6,8}$) et pas de virus dans l'urine.

Expérience VI. — On inocule la souche CPZ/1 adaptée à la culture de tissu (titre : $10^{4,5}$, 7e passage). Les résultats sont positifs par voie respiratoire : hamsters, 8/12; mérions, 0/4; souris, 3/15; et par voie nasale : hamsters, 5/7; mérions, 4/4; souris, 21/22.

Le titrage des organes donne :

	Poumon.	Trachée.	Cerveau.	Rein.
Hamster (voie respiratoire)	$10^{2,84}$	+ (7/7)	10^7	+ (3/5)
Mérion (voie nasale)	$>10^{3,5}$	–	$>10^5$	–
Souris (voie nasale).............	$>10^{3,5}$	–	10^7	–

Dans une dernière expérience on inocule à nouveau par les deux voies la souche bovine (CPZ/1) d'un passage plus avancé sur cultures de tissu. L'inoculation par la voie respiratoire a été plus efficace (5 hamsters positifs sur 22) que par la voie nasale (1 hamster positif sur 16). Par contre, l'inoculation par la voie nasale a été moins efficace (hamsters, 1/16) et n'a pas eu d'action sur la souris.

Les hamsters nouveau-nés sont mis en contact avec leurs mères qui n'ont pas quitté leur cage. Trois d'entre elles ont contracté la rage. On peut émettre deux hypothèses quant à cette transmission : *a*) les nouveau-nés ont pu transmettre le virus en l'éliminant par les voies aériennes. En faveur de cette hypothèse plaide le fait que chez l'une des mères le titre du virus dans le poumon était de 10^2 et qu'une autre est morte en même temps que ses petits. Il est probable qu'en léchant leurs petits et respirant le virus libre, les mères se sont également contaminées par la

voie aérienne; *b*) le virus aurait pu être transmis par la voie transcutanée au cours de la lactation : cette hypothèse est moins probable car les petits n'ont pas encore de dents et la période d'incubation chez les mères aurait été plus longue.

DISCUSSION. — On sait que chez le Chien, la Chauve-souris, les Vampires (*Desmodus rotundus*) naturellement infectés par la rage le virus se multiplie aussi bien dans les glandes salivaires que dans le système nerveux. Notre travail démontre que l'inoculation par la voie respiratoire comme par la voie nasale de souches de virus rabique entretenues au laboratoire ou de souches récemment isolées est hautement pathogène.

Les souches inoculées par les voies respiratoire et nasale se multiplient dans le cerveau (10^7) et dans le poumon où le titre peut dépasser $10^{3,5}$. Le virus est présent dans les reins mais absent de l'urine. Par contre, il a été isolé avec régularité à partir du lavage de trachée des animaux paralysés. Il y était à l'état libre et y trouve probablement une voie d'élimination.

Aux organes classiques dans lesquels le virus se multiplie *in vivo*, les glandes salivaires et le cerveau, il faut ajouter le poumon. La présence de virus pathogène à l'état libre dans la trachée rend probable son élimination par cette voie et peut expliquer la contamination des mères hamsters.

(*) Séance du 28 juin 1965.
([1]) Avec la collaboration technique de M[lle] le Dr A. Rilo et M[me] G. Perdomo.
([2]) D. G. CONSTANTINE, *Publ. Hlth. Rep.*, 77, 1962, p. 287.

(*Centre Panaméricain des Zoonoses, Azul, Argentine.*)

IMMUNOLOGIE. — *Inhibition de la maladie homologue chez la Souris par traitement des donneurs avec divers antigènes.* Note (*) de MM. **Panayotis Liacopoulos** et **E. Bruce Merchant**, présentée par M. Bernard Halpern.

Le traitement des souris donneurs de cellules spléniques avec un antigène produit une atténuation importante de la sévérité de la maladie homologue des receveurs adultes irradiés. Parmi les antigènes utilisés, l'antigène somatique de *Salmonella enteritidis*, qui est un polysaccharide, s'est avéré le plus actif.

Nous avons rapporté précédemment que l'administration de doses élevées d'un antigène inhibe, chez le Cobaye, la production d'anticorps et le développement de l'hypersensibilité du type retardé à l'égard d'antigènes immunologiquement différents, lorsque ceux-ci sont injectés quelques jours après le début du traitement avec le premier antigène [(1), (2), (3)]. Nous avons observé ultérieurement que le temps de survie de l'homogreffe cutanée, appliquée sur des animaux traités avec un antigène indifférent tel que les γ-globulines hétérologues, est considérablement prolongé (4). Cette inhibition de l'immunité de transplantation a été confirmée par la réduction de 50 % de la mortalité due à la maladie homologue, induite chez des hybrides F_1 transfusés avec des cellules spléniques des donneurs parentaux, lorsque ceux-ci ont été précédemment traités avec des γ-globulines de Lapin (5).

Dans la présente Note nous étudions l'effet du traitement des animaux donneurs avec divers antigènes sur la maladie homologue induite chez des souris adultes irradiées.

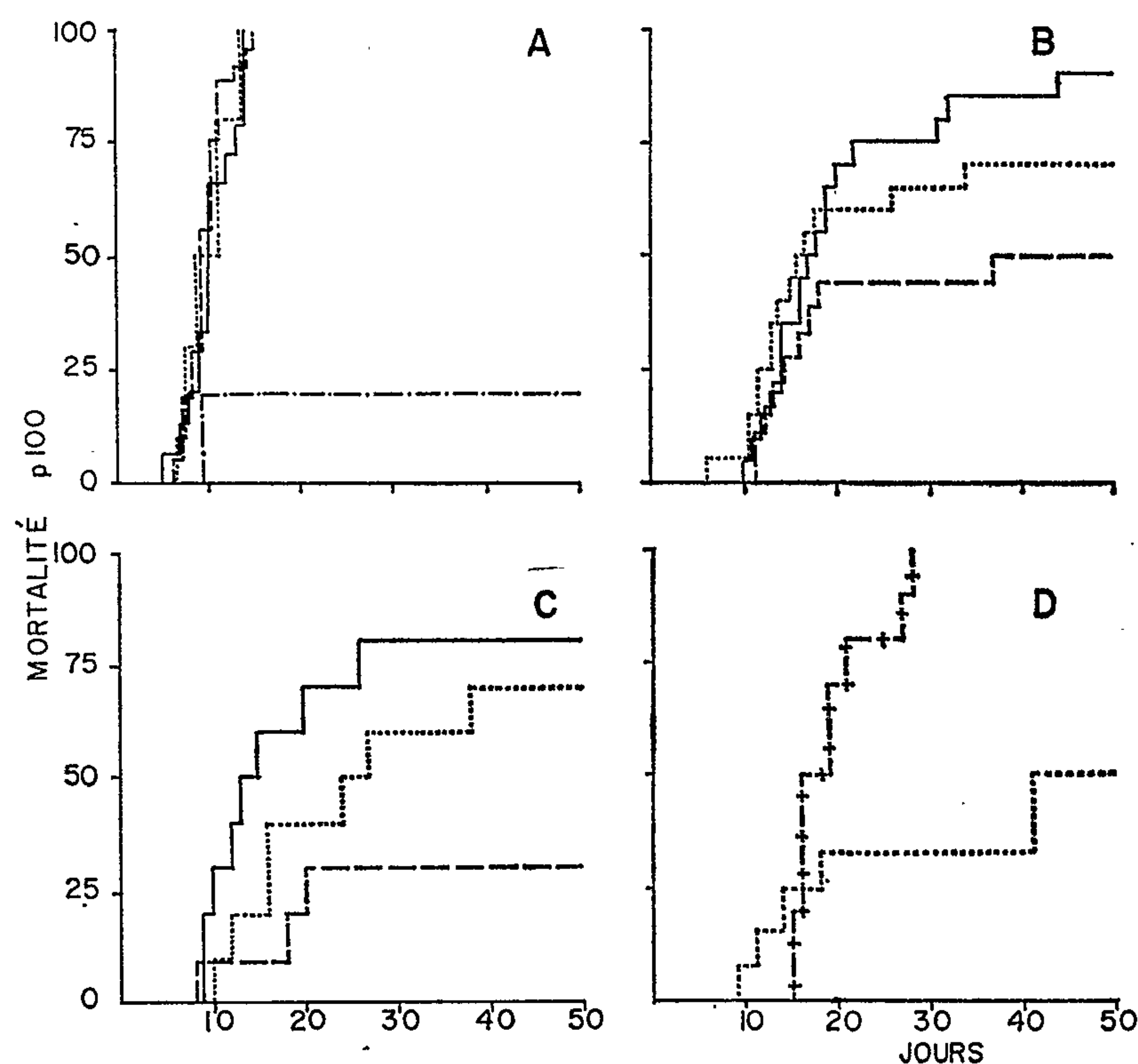
Technique. — Dans toutes les expériences nous avons utilisé, comme donneurs de cellules spléniques, des souris adultes de la souche C 57/Bl et, comme receveurs, des souris adultes de la souche C 3 H. Les animaux receveurs ont été irradiés avec une dose de 500 r, 24 h avant la transmission des cellules. Les animaux donneurs ont été traités, pendant 7 jours avant le prélèvement de leurs cellules, avec l'un des antigènes suivants : l'hémocyanine de *Limulus polyphemus* (Hcy), les hématies de Mouton ou l'antigène somatique purifié de *Salmonella enteritidis* (S. E. 211). Au 7e jour du traitement, les cellules de la rate des animaux donneurs ont été dispersées, suspendues dans du liquide de Hanks et comptées à l'hémacytomètre. Des quantités variables de cellules spléniques, prélevées chez les animaux traités, ainsi que chez les animaux témoins, ont été injectées par voie intraveineuse aux animaux receveurs irradiés.

Les animaux receveurs, qui survécurent à la maladie homologue, ont été greffés avec de la peau de souris C 57/Bl, 25 à 35 jours après le transfert des cellules.

Résultats. — Dans la combinaison des souches de souris que nous avons choisie (C 57/Bl donneur, C 3 H receveur) où l'histoincompatibilité est très forte en raison de la différence du locus H_2, la mortalité par maladie homologue est très élevée. Ainsi, les 55 receveurs, auxquels on avait injecté 100,

50 ou 20 millions de cellules spléniques prélevées chez des donneurs non traités, sont tous morts dans les 15 jours après la transmission cellulaire (*fig.* A). Lorsque la dose de cellules est de 10 millions, la plupart des animaux survivent (4 sur 5).

Nettement différentes sont les courbes de mortalité des receveurs de cellules spléniques provenant des donneurs prétraités avec divers antigènes. La figure B relate l'évolution de la mortalité des animaux ayant reçu respectivement 100, 50 ou 20 millions de cellules spléniques provenant des donneurs C 57/Bl prétraités avec 100 mg/jour d'hémocynanine, pendant 7 jours : non seulement la mort des animaux se trouve ainsi retardée, mais un pourcentage plus ou moins grand d'animaux receveurs, selon la dose de cellules injectées, a définitivement survécu.



Courbes de mortalité des souris C 3 H irradiées avec 500 r,
ayant reçu des cellules spléniques des souris C 57/Bl normales ou prétraitées avec différents antigènes.

Donneurs C 57 Bl receveurs C 3 H irradiés 500 r.

+—+— 200.10^6 cellules spléniques;

———— 100 » » »

.... 50 » » »

— — — 20 » » »

—·—·— 10 » » »

A, témoins; B, traités HCY 100 mg/jour;
C, traités G. R. Mouton 10.10^9/jour; D, traités S. E. 211 30 μg/jour.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le groupes d'expériences où les donneurs (C 57/Bl) ont été prétraités avec des hématies de Mouton (10.10^9 hématies par souris et par jour pendant 7 jours, injectées par voie intrapéritonéale) : 33 % des animaux receveurs survécurent à la maladie homologue (*fig.* C).

Dans la dernière expérience, les animaux donneurs reçurent 30 μg/jour, pendant 7 jours, d'antigène somatique purifié de *Salmonella enteritidis* (S. E. 211). Dans cette expérience, un groupe de receveurs ont reçu 200 millions de cellules, et ceux du deuxième groupe ont reçu 50 millions de cellules spléniques des donneurs traités (*fig.* D). Tous les animaux du premier groupe sont morts, mais la durée de leur survie a été deux fois plus longue que celle des animaux témoins qui avaient reçu 10 fois moins de cellules (20.10^6). Dans le lot des souris qui avaient reçu 50.10^6 cellules, 50 % des animaux ont définitivement survécu.

Afin de voir si un état de tolérance envers les tissus du donneur a été induite chez les receveurs qui ont survécu à la maladie homologue, les survivants de ces expériences, ainsi que ceux du groupe témoin injectés avec 10.10^6 cellules, ont été greffés avec de la peau de souris C 57/Bl. Les quatre animaux témoins rejetèrent les greffes avec une forte réaction de type secondaire, en 4 à 5 jours. Les 35 survivants, qui reçurent des cellules spléniques provenant de donneurs traités, rejetèrent également leur greffe cutanée mais de manière lente, le rejet ayant été complet dans les 10 à 20 jours.

Discussion. — Les résultats présentés dans cette Note montrent qu'il est possible de modifier l'évolution et l'issue de la maladie homologue, en traitant les animaux donneurs avec un antigène immunologiquement différent des antigènes de transplantation. Or, cette possibilité présente un intérêt particulier car elle permettrait, d'une part, de restaurer des animaux létalement irradiés et, d'autre part, d'induire une tolérance immunitaire spécifique chez l'animal adulte envers les tissus d'un autre animal.

Il a été, en effet, démontré qu'il est possible d'induire une tolérance chez des animaux adultes, en injectant une grande quantité de cellules lymphoïdes (6). Il a été également démontré que, chez des animaux irradiés, il est possible d'induire une tolérance en injectant un nombre moindre de cellules (7). Mais ceci n'est possible que dans une combinaison hybride F_1 donneur/animal parental receveur, c'est-à-dire dans une combinaison où ne se développe pas une maladie homologue. Dans les autres cas, le développement de celle-ci aboutit à la mort de l'animal receveur.

Au cours de nos précédentes expériences nous avons montré que, dans une combinaison de faible histoincompatibilité, le traitement du donneur avec un antigène prévient complètement la maladie homologue et permet l'induction régulière d'une tolérance immunitaire chez le receveur (8). Les résultats actuels indiquent que l'application du même principe, dans

une combinaison de très forte histoincompatibilité, produit une atténuation de la sévérité de la maladie homologue, et même une survie définitive d'une proportion importante des receveurs (35 sur 112 au total). Certes, il n'a pas été possible d'induire une tolérance immunitaire chez les survivants. Néanmoins, ceci, en principe, pourrait être atteint en faisant tolérer au receveur une quantité plus grande de cellules du donneur. Le fait que l'antigène somatique de *Salmonella enteritidis* a produit une inhibition de la maladie homologue, au moins du même ordre que l'hémocyanine, utilisé à une dose 3 300 fois moindre (30 μg/jour contre 100 mg/jour) permet d'espérer que d'autres antigènes plus puissants ou mieux adaptés produiraient une inhibition complète de la maladie homologue, et rendraient possible la transfusion d'une plus grande quantité de cellules.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. Liacopoulos, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 751.
(2) P. Liacopoulos, T. Neveu, G. Biozzi et B. Halpern, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3765.
(3) P. Liacopoulos et T. Neveu, *Immunology*, 7, 1964, p. 26.
(4) B. Halpern, P. Liacopoulos, C. Martial-Lasfargues et R. Aractingi, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 740.
(5) P. Liacopoulos et C. Stiffel, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 8, 1963, p. 587.
(6) L. Brent et G. Gowland, *Nature* (London), 196, 1962, p. 1298.
(7) D. Michie et M. F. A. Woodruff, *Proc. Roy. Soc.*, 156, 1962, p. 280.
(8) P. Liacopoulos et J. H. Goode, *Science*, 146, 1964, p. 1305.

(*Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M. et de l'Association Claude Bernard, Hôpital Broussais,*
96, *rue Didot, Paris,* 14e
et *Laboratory of Immunology,*
National Institute of Allergy and Infectious Diseases,
Bethesda, Maryland, U. S. A.)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 17 mai 1965.)

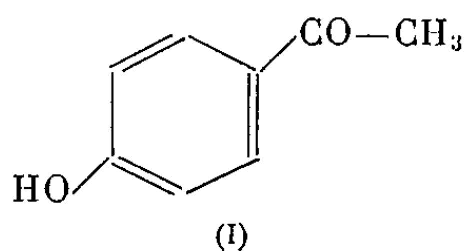
Note présentée le même jour, de MM. *François Cuzin* et *François Jacob*, Existence chez *Escherichia coli* d'une unité génétique de ségrégation formée de différents réplicons :

Page 5413, légende du tableau, 2e ligne, *au lieu de* (6 μCi/mM), *lire* (6 Ci/mM).

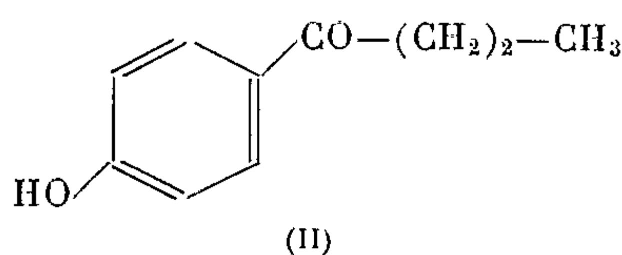
CANCÉROLOGIE. — *Influence de trois cétones phénoliques sur l'activité cancérogène du p-diméthylaminoazobenzène sur le foie du Rat.* Note (*) de

MM. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie, **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Raymond Ferrando** et **Nguyen B. Giao**.

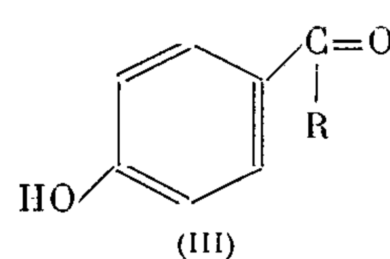
Robertson et coll. d'abord ([1]) et Baba ensuite ([2]) ont obtenu l'inhibition complète, par la *p*-hydroxypropiophénone, des effets cancérogènes du *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB) sur le foie du Rat. Nous avons récemment montré ([3]) qu'un effet protecteur analogue se retrouve chez deux composés chimiquement proches de cette cétone phénolique : la *p*-hydroxyacétophénone (I) qui est son homologue inférieur, et la *p*-hydroxybutyrophénone (II) qui est son homologue supérieur. Il était intéressant de rechercher si les effets hépatoprotecteurs de ces trois substances sont liés ou non à leur structure moléculaire, représentée par la formule générale (III).



(I)

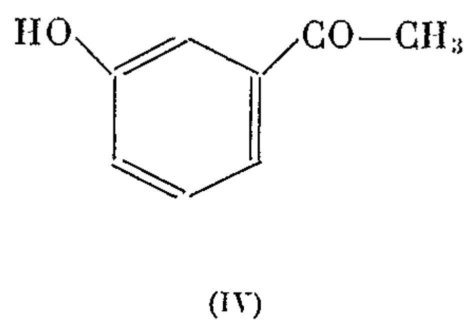


(II)

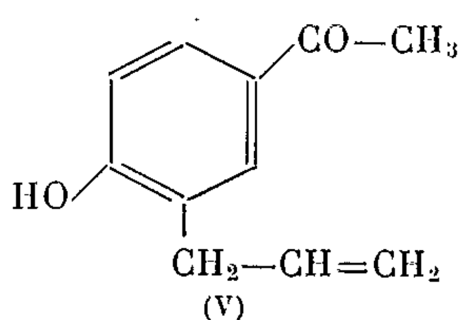


(III)

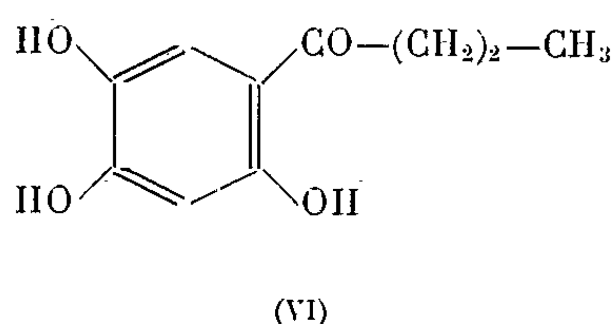
Pour une première étude de ce problème, trois cétones nouvelles ont été utilisées : la *m*-hydroxyacétophénone (IV); la 3-allyl-4-hydroxyacétophénone (V); et la 2.4.5-trihydroxybutyrophénone (VI).



(IV)



(V)



(VI)

Comme le montrent leurs formules, ces trois corps correspondent à trois types de modifications apportées à la structure fondamentale (III) : la *m*-hydroxyacétophénone est un isomère de position de la *p*-hydroxyacétophénone (I); la 3-allyl-4-hydroxyacétophénone dérive de cette dernière cétone par l'introduction d'une chaîne latérale hydrocarbonée; la 2.4.5-trihydroxybutyrophénone, substance antioxydante couramment employée dans l'industrie, dérive de la *p*-hydroxybutyrophénone par l'introduction de deux groupements phénoliques supplémentaires.

Ces trois substances ont été administrées dans des conditions expérimentales sensiblement identiques à celles adoptées dans les expériences avec les composés (I) et (II). Une quantité déterminée de chacune d'elles a été incorporée dans le régime alimentaire habituel, carencé en ribo-

TABLEAU I.

DAB + *m-hydroxyacétophénone.*

Survie expéri-mentale (en jours).	Poids initial (g).	Poids terminal (g).	Poids du foie (g).	Aspect macroscopique du foie.	Aspect microscopique du foie.	Poids de la rate (g).	Poids des testicules (g).	Poids des surrénales (mg).
8...	261	187	6,290	Normal	Architecture conservée. Gonflement cellules endothéliales	0,600	1,660	37
22...	270	201	9,612	»	Id. Id. Fer +	2,025	0,932	28 (1 seule)
35...	253	158	8,960	»	Id. Id.	2,670	0,800	45
49...	255	178	7,240	»	Id. Id.	1,700	1,850	47
63...	242	163	7,964	»	Id. Id. Inégalité du volume des noyaux des hépatocytes	1,953	1,670	40
71...	288	220	13,800	»	Id. Id.	2,275	2,970	43
89...	289	145	6,943	»	Id. Id.	0,790	1,345	29
102...	266	162	6,237	Surface granuleuse	Id. Quelques petits kystes biliaires	1,395	2,513	28
116...	309	165	7,000	Normal	Id. Réseau discontinu de cellules biliaires	1,447	2,030	32
137...	256	180	7,656	»	Id. Petits amas de cellules lymphohistiocytaires	2,103	2,830	38
+160...	301	164	6,062	»	Id. Polymorphisme cellulaire. Faible stéatose	1,502	1,742	45
178...	287	168	8,967	Quelques nodules kystiques	Id. Cholangiectasies	4,048	1,788	47
201...	293	163	5,022	Plages décolorées	Id. Réseau discret de cellules biliaires	1,463	0,626	35
+206...	286	213	7,742	Congestion	Id. Id. Stéatose. Fer +	0,921	1,540 G 0,372 D	46
230...	290	151	7,090	Normal	Id. Id. Id.	1,995	0,643	37
242...	247	155	7,212	»	Id. Id. Id.	0,740	2,398	32
254...	324	165	10,700	Petits nodules kystiques	Réseau périlobulaire de cellules biliaires. Cholangiectasies	2,070	1,850	41
264...	302	202	12,500	Normal	Architecture conservée. Aspect presque normal	4,030	1,00	38

TABLEAU II.

DAB + 3-*allyl-4-hydroxyacétophénone*.

Survie expérimentale (en jours).	Poids initial (g).	Poids terminal (g).	Poids du foie (g).	Aspect macroscopique du foie.	Aspect microscopique du foie.	Poids de la rate (g).	Poids des testicules (g).	Poids des surrénales (mg).
14...	232	217	8,520	Pâle	Architecture conservée. Stéatose disséminée. Gonflement cellules endothéliales	2,215	3,250	40
28...	222	203	10,490	Normal	Multiplication cellules endothéliales. Fer +	3,095	3,050	40
43...	285	280	12,220	»	Id. Id. Congestion	3,320	3,450	50
57...	270	245	9,790	Pâle	Id. Début prolifération cellules biliaires. Stéatose	2,375	2,650	36
70...	235	245	11,230	»	Id. Id. Fer +	2,560	2,397	42
84...	275	210	8,350	»	Id. Id. Inégalité volume des noyaux d'hépatocytes	1,145	2,520	32
98...	253	260	10,107	Normal	Id. Petits nids d'érythropoïèse	1,830	2,110	38
119...	275	280	13,072	Pâle	Id. Aspect normal mais Fer +	0,600	0,920	36
162...	300	175	6,620	Normal	Id. Petit réseau discret cellules biliaires	0,540	1,740	41
+168...	250	189	6.485	»	Id. Id.	0,450	1,725	58
+169...	260	160	5,265	»	Id. Id.	0,330	1,930	38
169...	282	163	6,370	»	Id. Fin réseau biliaire circumlobulaire	0,350	1,480	33
+171...	297	188	4,600	»	Id. Id.	0,230	2,065	41
+171...	276	163	4,635	»	Id. Petit réseau discontinu de cellules biliaires-Fe +	0,330	2,380	32
185...	287	185	9,725	Petits nodules kystiques	Id. Id. stéatose-Fer +	0,580	0,930	36
219...	255	227	9,600	Id.	Id. Id. Id.	1,480	0,820	38
226...	277	196	9,220	Normal	Id. Réseau biliaire circumlobulaire	1,250	1,875	55
245...	266	221	9,710	Petits nodules kystiques	Id. Id. Cholangiectasies	1,900	0,790	40

flavine et en protéines, renfermant 0,6 g/kg de DAB, et auquel ont été soumis des rats adultes mâles de la lignée Wistar, d'un poids moyen de 275 g.

1. *DAB + composé* (IV). — Le régime comprenant 15 g/kg de *m*-hydroxyacétophénone a servi à l'alimentation de 18 rats, dont deux (indiqués par une croix) sont morts spontanément, tous les autres ayant été sacrifiés. Le tableau I résume les observations faites sur chacun de ces animaux.

L'absorption de cette drogue n'a pas aggravé les signes généraux d'intoxication par le DAB, sauf en ce qui concerne l'hémochromatose, pour l'installation précoce et l'intensité de laquelle elle s'est montrée un adjuvant sérieux. Déjà au 8e jour, les cellules de Kupffer contiennent des pigments ferrugineux; à partir du 22e, la splénomégalie s'installe avec atrophie progressive de la pulpe blanche et surcharge de dépôts ferrugineux. Les changements du tissu hépatique ont été faibles et tardifs : peu ou pas de stéatose, retard d'apparition d'une prolifération biliaire qui est toujours restée très discrète, ne donnant naissance qu'à un mince réseau discontinu de cellules ovales, et à quelques petites cholangiectasies.

2. *DAB + composé* (V). — 13,5 g/kg de 3-allyl-4-hydroxyacétophénone avaient pu être incorporés au régime. Des 18 rats qui l'ont consommé, 4 qui sont morts spontanément à très brefs intervalles de temps présentaient une atrophie marquée du foie. Le tableau II résume les résultats de l'expérience.

Les signes d'hémochromatose ont été encore plus marqués, avec forte réaction de l'endothélium des sinusoïdes et formation de petits amas d'érythropoïèse. Les changements du parenchyme hépatique ont eux aussi été un peu plus précoces et plus prononcés (la stéatose notamment) que dans l'expérience précédente. Mais, dans aucun cas la prolifération biliaire discrète n'a causé non plus l'apparition de cirrhose ou de tumeur.

3. *DAB + composé* (VI). — La toxicité assez forte de la 2.4.5-trihydroxybutyrophénone a empêché d'exécuter cette expérience à la même dose que les précédentes. On a dû se contenter de donner à 9 rats un régime contenant seulement 5 g/kg du produit. Ces animaux ont tous été sacrifiés, respectivement après 42, 80, 97, 135, 160, 202, 252, 293 et 318 jours d'expérience. Si les signes d'hémochromatose et l'atrophie testiculaire ont été moindres qu'avec les deux drogues précédentes, l'action cancérogène du DAB n'a pas été modifiée. Au 42e jour, on trouvait un parenchyme hépatique envahi par l'intense première prolifération de cellules biliaires (stade II); au 80e jour, la seconde poussée proliférative (stade IV) s'accompagnait de cirrhose annulaire; chez les deux derniers animaux, le foie était totalement envahi par d'énormes masses tumorales (hépatome et cholangiocarcinome).

Conclusions. — La *m*-hydroxyacétophénone et la 3-allyl-4-hydroxyacétophénone inhibent la cancérisation du foie par le jaune de beurre, comme le fait la *p*-hydroxybutyrophénone, mais à un degré un peu moindre que la *p*-hydroxyacétophénone. Quant à la 2.4.5-trihydroxybutyrophénone, sa toxicité a contraint de l'employer à une dose très réduite par comparaison aux cétones précédentes; dans ces conditions, elle n'a exercé aucune influence sur la cancérisation.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) C. H. ROBERTSON, A. C. GRIFFIN et H. L. RICHARDSON, *J. nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 519.

(2) T. BABA, *Gann*, 48, 1957, p. 145.

(3) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, L. HURST et N. B. GIAO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5763.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e
et *École Nationale Vétérinaire*, *Laboratoire de Nutrition*,
Maisons-Alfort, *Seine*.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JUILLET 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Louis de Broglie**, *Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire.* Réunions d'études et de mises au point tenues sous sa présidence à l'Institut Henri Poincaré en 1961 (en langue japonaise);

par M. **Henri Gaussen** : *Notice de la feuille de Ceylon*, en collaboration avec P. Legris, M. Viart et L. Labroue;

par M. **Georges Bouligand** : *L'évolution du nombre* et *A propos de l'invention dans les champs théoriques : Observation quotidienne et montée séculaire de l'esprit;*

par M. **George Pólya** : *Mathematical discovery*, vol. 1 et 2.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Clermont-Ferrand : *Livre jubilaire pour le 70e anniversaire du Professeur Hovasse;*

2° *Colloque international sur l'histoire de la biologie marine. Les grandes expéditions scientifiques et la création des Laboratoires maritimes;*

3° *Cell Biology*, by John Paul;

4° *Revista de metalurgica*, vol. 1, n° 1 et n° 2 du Centro nacional de Investigaciones metalurgicas, Madrid.

5° *La résonance géante et les états dipolaires des noyaux légers*, par Jacques Miller. Thèse;

6° *P. L. Tchebichef et l'Académie des sciences de France*, par Adolphe André Jouschkevitch, in *Questions historiques des sciences naturelles et des techniques de Moscou;*

7° Université de Moscou. *Géomorphologie générale*, par I. S. Chtchoukin;

8° Id. *Recherches séismologiques en mer*, par Sergeï Mitrofanovitch Sverev;

9° Id. *Théorie complexe de la catalyse, Facteurs énergétiques dans la catalyse*, tome 2, par ALEKSEI A. BALANDIN;

10° Academiei Republicii populare romane. *Muntii Godeanu Studiu Geomorfologic*, de GH. NICULESCU;

11° Id. *Ecologie marina;*

12° Id. *Probleme moderne de teoria functiilor*, de CABIRIA ANDREIAN CAZACU, C. CONSTANTINESCU, M. JURCHESCU;

13° Id. *Genunchiul. Studiu clinic și terapeutic*, de ALEXANDRU RĂDULESCU et CLÉMENT BACIU.

A 15 h 33 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du **COMITÉ NATIONAL FRANÇAIS DE L'I.N.Q.U.A.**, la délégation française au VIIe Congrès international de ce Comité qui se tiendra à Denver-Boulder (Colorado) du 30 août au 5 septembre 1965, est ainsi constituée (*) : MM. **ANDRÉ CAILLEUX**, **JEAN DRESCH**, Mlle **HENRIETTE ALIMEN**, Mme **ÉLIANE BASSE DE MENORVAL**, MM. **PIERRE BELLAIR**, **PIERRE BIBERSON**, **PIERRE BIROT**, **EUGÈNE BONIFAY**, **YVES COPPENS**, **ROGER COQUE**, **JEAN CORBEL**, **HENRI ELHAI**, **MARCEL GIGOUT**, **YVES GUILLIEN**, **ANDRÉ JAUZEIN**, **ANDRÉ JOURNAUX**, **FRANÇOIS TAILLEFER**, Mme **MIREILLE TERS**.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

(*) Séance du 14 juin 1965.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Mesure de Hausdorff généralisée et théorie de la croissance.* Note (*) de M. **Paul Lévy**, Membre de l'Académie.

L'objet de cette Note est d'indiquer un rapprochement entre les deux théories nommées dans le titre, dont nous rappellerons d'abord l'essentiel. Ce rapprochement pose des problèmes que nous n'avons pas résolus, mais sur lesquels il n'est peut-être pas inutile d'attirer l'attention.

1. Soit $\mathcal{F}$ l'ensemble des fonctions $\varphi(x)$ (x réel > 0), continues, monotones et indéfiniment dérivables chacune dans un intervalle $(0, \xi_\varphi)$. Deux fonctions φ_1 et φ_2 ne seront pas considérées comme distinctes s'il existe un intervalle $(0, \xi)$ où $\varphi_1 = \varphi_2$. Un sous-ensemble $\mathcal{K}$ de $\mathcal{F}$ est une *échelle de croissance* si, φ_1 et φ_2 étant deux éléments distincts de $\mathcal{K}$, il existe un intervalle $(0, a)$ où $\varphi_1(x) - \varphi_2(x)$ ne s'annule pas (son signe y est donc constant). Une échelle $\mathcal{K}$ est dite *complète* si, pour tout $\psi \in \mathcal{F}$, il existe dans $\mathcal{K}$ une fonction φ telle que l'équation $\varphi(x) - \psi(x) = 0$ ait des racines arbitrairement grandes. On peut naturellement, en partant d'une échelle donnée $\mathcal{K}_0$, et en utilisant une énumération transfinie de l'ensemble $\mathcal{F} - \mathcal{K}_0$, former une échelle complète contenant $\mathcal{K}_0$. Il ne semble pas possible d'arriver à ce résultat sans utiliser l'axiome du choix ([1]).

Nous désignerons par $\mathcal{C}$ le segment d'une échelle complète $\mathcal{K}$ comprenant toutes les fonctions $\varphi(x) \in \mathcal{K}$, positives chacune dans un intervalle $(0, a)$, et s'annulant avec x. Nous supposerons que toutes les fonctions cx^α font partie de $\mathcal{K}$, donc, de $\mathcal{C}$ si c et α sont positifs. Il en résulte que $\varphi(0)$, fini ou infini, est toujours bien déterminé. De même $\varphi(x)/x^\alpha$ ($x \downarrow 0$) a une limite bien déterminée. Nous aurons à considérer dans la suite la classe $\mathcal{C}_N$ (N entier < 0) des $\varphi \in \mathcal{C}$ pour lesquels la limite de $\varphi(x)/x^N$ est infinie.

Il peut être utile de définir des échelles formées par des fonctions d'allures régulières. Nous avons autrefois, en nous plaçant dans le cas d'une variable x indéfiniment croissante, étudié ce problème dans un mémoire ([2]) qui pose beaucoup de problèmes non encore résolus. Les hypothèses faites ici suffisent pour éliminer certaines fonctions irrégulières telles que $x + x^2 \sin(1/x)$ ou même $x + e^{-(1/x)} \sin \log x$, quoique les oscillations de cette dernière soient lentes et rapidement amorties. On peut aller plus loin en supposant que $\mathcal{C}$ contienne toutes les fonctions de la forme $e^{-(m/x)} x^\alpha \log^\beta(1/x)$ ($m, \alpha \geq 0$; si $m = \alpha = 0$, $\beta < 0$), et leurs combinaisons linéaires finies, si elles sont positives pour x assez petit. Dans la suite,

il nous suffira des hypothèses indiquées d'abord, complétées par la condition suivante, qui est dans $\mathcal{C}_N$ une condition de régularité : quels que soient l'entier $N > 0$, le nombre positif m, et la fonction $\varphi \in \mathcal{C}_N$, il existe un p_0 tel que, pour tout p entier $p > p_0$, a_p et l_p étant définis par les formules

$$(1) \qquad 2^{Np}\varphi(a_p) = m, \qquad l_p = a_{p-1} - 2a_p,$$

on ait $l_p > l_{p+1}$; a_p, et par suite l_p, tendant vers zéro avec $1/p$, les l_p sont positifs. On peut alors modifier $\varphi(x)$ en dehors d'un petit intervalle $(0, \xi)$ de manière que a_0 soit bien défini par $\varphi(a_0) = m$ et que les l_p décroissent à partir de $l_1 = a_0 - 2a_1$.

2. Il est souvent utile, notamment pour des applications au calcul des probabilités, d'établir une hiérarchie des ensembles de mesure nulle; ils peuvent être plus ou moins *raréfiés*. Différentes méthodes ont été proposées et étudiées par E. Borel, M. Fréchet et A. Denjoy. Nous utiliserons de préférence une notion qui est une généralisation des mesures de Hausdorff et a déjà été considérée par divers auteurs (notamment A. Appert, dès 1936).

En supposant $\varphi \in \mathcal{C}_N$, E étant un ensemble quelconque de points de R_N (espace euclidien à N dimensions), nous appellerons φ-mesure de E l'expression

$$(2) \qquad \mu_\varphi(E) = \lim_{\rho \searrow 0} S_\rho(E),$$

où $S_\rho(E)$ est la borne inférieure des sommes $\sum \varphi(r_\nu)$, les r_ν étant les rayons de volumes sphériques dont la réunion recouvre E.

Si $\varphi(r) = k_n r^n$ est le volume de la sphère de rayon r dans l'espace R^n, μ_φ est la mesure de Hausdorff d'ordre n. L'hypothèse $\varphi \in \mathcal{C}_N$ implique $n < N$. Nous l'avons faite parce que, si $\varphi(r) = o(r^N)$, tous les ensembles situés dans R^N ont une φ-mesure nulle. Si $\varphi(r)/r^N \to 1$, la φ-mesure se réduit à la mesure extérieure de Lebesgue dans R^N, et le théorème qui suit devient trivial.

3. Théorème. — *Quelles que soient la fonction $\varphi \in \mathcal{C}_N$ et le nombre positif m, il existe dans R^N des ensembles de φ-mesure m.*

Supposons d'abord $N = 1$; la sphère de rayon r est alors un intervalle de longueur $2r$. Partons d'un intervalle E_0 de longueur $2a_0$ telle que $\varphi(a_0) = m$. Enlevons un intervalle i_1, de longueur $2l_1$, de manière à conserver deux intervalles ayant la même longueur $2a_1$. Recommençons la même opération dans chacun de ces intervalles, en enlevant un intervalle de longueur $2l_2$ ayant même milieu que lui, et ainsi de suite indéfiniment, les a_p et l_p étant, au moins pour p assez grand, définis par les formules (1). Après p opérations, nous obtenons un ensemble E_p, réunion de 2^p intervalles dont la longueur $2a_p$ est définie par la première formule (1); $2l_p$ est la longueur des intervalles enlevés à la $p^{\text{ième}}$ opération.

L'intersection de tous les E_p est un ensemble parfait discontinu, d'un type bien connu. C'est l'ensemble cherché. Il est évident en effet qu'il est recouvert par tous les E_p, réunions d'intervalles pour lesquelles $\sum \varphi(a_\nu) = m$; il résulte donc de la définition (2) que $\mu_\varphi(E) \leqq m$. D'autre part, on déduit de la décroissance des longueurs $2l_p$ des intervalles enlevés, que d'autres modes de recouvrement de E ne peuvent que conduire à des valeurs plus grandes de $\sum \varphi(a_\nu)$. Donc $\mu_\varphi(E) = m$.

Supposons maintenant $N > 1$. Le principe du raisonnement est le même. E_0 est alors un pavé de côté $2a_0$, inscrit dans une sphère de rayon $r_0 = a_0\sqrt{N}$ défini par $\varphi(r_0) = m$; E_1 sera la réunion de 2^N pavés plus petits, dont les côtés auront la longueur $2a_1$ définie par $2^N\varphi(a_1\sqrt{N}) = m$; ils seront intérieurs à E_0, chacun ayant un sommet commun avec E_0. E_1 sera de même la réunion de 2^{Np} pavés, dont les côtés ont la longueur $2a_p$ définie par $\varphi(r_p) = \varphi(a_p\sqrt{N}) = m/2^{Np}$. E sera toujours l'intersection de tous les N_p. La conclusion est la même que dans le cas $N = 1$,

C. Q. F. D.

4. On peut inversement chercher à résoudre l'équation

$$\mu_\varphi(E) = m \tag{3}$$

en supposant E et m donnés ($E \in R^N$) et la fonction φ inconnue. Si $\varphi/\psi \to 1$ ($r \to 0$), on a $\mu_\varphi(E) = \mu_\psi(E)$. Donc, s'il existe une fonction φ vérifiant l'équation (3), on obtiendra, non une fonction déterminée, mais une classe de fonctions équivalentes.

D'abord, si E est dénombrable, $\mu_\varphi(E)$ est nul pour tous les $\varphi \in \mathcal{C}_N$. Cette propriété caractérise peut-être les ensembles dénombrables. Quoi qu'il en soit, la suite de ce paragraphe s'applique aux ensembles non dénombrables pour lesquels $\mu_\varphi(E)$ peut être > 0.

Dans ce cas, $\mathcal{C}_N$ se décompose en principe en trois classes C_N^0, C_N^1 et C_N^2, $\mu_\varphi(E)$ étant nul dans C_N^0, positif et fini dans C_N^1, infini dans C_N^2. Le seul problème qui se pose est de savoir si C_N^1 existe toujours; nous ne l'avons pas résolu. Si C_N^1 existe, on peut choisir une fonction $\psi \in \mathcal{C}_N$ telle que $\mu_\psi(E) = 1$. Alors, pour tout $\varphi \in \mathcal{C}_N$, $\varphi(r)/\psi(r)$ tend vers $\mu_\varphi(E)$ quand r tend vers zéro, ce qui permet de caractériser les trois classes. Mais il est peut-être possible qu'une coupure, analogue à celle qui sépare les séries convergentes $\sum \varphi(1/n)$ des séries divergentes, sépare C_N^0 de C_N^2 sans qu'il y ait de fonction intermédiaire.

5. Soit V un ensemble situé dans R^N, de mesure de Lebesgue positive et finie. Supposons l'ensemble de ses points bien ordonné, et désignons par E_x l'ensemble des points qui précèdent x. A chaque x, on peut faire correspondre, soit une fonction $\varphi = \varphi_x \in \mathcal{C}_N$ solution de $\mu_\varphi(E_x) = 1$, soit une coupure, que nous considérerons comme une fonction symbolique et

que nous désignerons encore par φ_x, qui sépare les ensembles C_N^0 et C_N^2 relatifs à E_x. Quand l'énumération transfinie des x progresse, C_N^0 ne peut que décroître et C_N^2 ne peut que croître, ce que nous exprimerons en disant que φ_x ne peut que s'abaisser dans l'échelle $\mathcal{C}_N$. Le fait qui nous paraît mériter d'être signalé c'est que, puisqu'il s'agit d'une énumération transfinie, cet abaissement n'est pas continu.

Ainsi, en partant d'une valeur ξ de x, tant que l'ensemble $e = E_x - E_\xi$ est dénombrable, il résulte de l'inégalité

$$\mu_\varphi(E_x) \leqq \mu_\varphi(E_\xi) + \mu_\varphi(e) = \mu_\varphi(E_\xi),$$

valable quel que soit $\varphi \in \mathcal{C}_N$, que φ_x est resté égal à φ_ξ. Si x_1 est le premier x tel que la φ_ξ-mesure de E_x dépasse 1, $\varphi_{x_1}/\varphi_\xi$ peut être fini ou infini (pour $r \downarrow 0$). Dans le premier cas, il peut y avoir une suite finie, simplement infinie, ou transfinie, de nombres décroissants c_ν tels que φ_x prenne successivement les valeurs $c_\nu \varphi_\xi$, et l'on finit par arriver à une valeur y de x, qui dans le second cas coïncide avec x_1, qui est la première pour laquelle $M_{\varphi_\xi}(E_x)$ est infini, c'est-à-dire que $\varphi_x(r)/\varphi_\xi(r)$ tend vers zéro avec r. De toute façon, les fonctions $\varphi_x(r) \in \mathcal{C}_\nu$ intermédiaires entre φ_ξ et φ_y, sauf peut-être l'ensemble au plus dénombrable des fonctions $c_\nu \varphi_\xi(r)$, ne correspondent à aucun x tel que $\mu_\varphi(E_x) = 1$, et, si de plus $\varphi_x = o(\varphi_\xi)$, $\mu_\varphi(E_x)$ ne peut être que nul ou infini. L'ensemble bien ordonné des fonctions $\varphi_x(r)$ ne comprend donc que des éléments de l'échelle complète $\mathcal{C}$ très espacés les uns des autres.

Pourtant, d'après le numéro 3, il existe, pour chacune de ces fonctions, des E tels que $\mu_\varphi(E) = 1$, et l'on peut en définir qui soient continus dans V. Ils ne sont pas des E_x pour l'énumération transfinie des $x \in V$ que nous avons considérée. Mais ils le deviennent si l'on change l'ordre des x. On peut en effet énumérer d'abord les points d'un tel ensemble E, et les faire suivre par les points de V — E.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A propos de cet axiome, signalons que, contrairement à ce qu'on croit souvent, ce n'est pas un axiome nouveau qui s'ajoute à ceux de la logique classique. Ce sont ceux qui contestent sa validité qui restreignent arbitrairement le champ d'application de la logique classique. Ils prétendent que cette logique ne s'applique qu'aux éléments qu'on peut en quelque sorte toucher du doigt. Mais cette condition, n'intervenant jamais dans les raisonnements, n'est pas nécessaire à la validité des conclusions. Bien entendu, nous ne contestons pas qu'il y ait intérêt à distinguer des autres les raisonnements qui utilisent l'axiome du choix.

Il nous semble aussi que l'axiomatique moderne restreint parfois arbitrairement le champ ouvert aux mathématiciens, et nous doutons que l'indécidabilité du théorème du continu qui résulte des travaux de K. Gödel et P. Cohen, ait, comme on le croit en général, le caractère d'une vérité absolue et définitivement démontrée. Nous pensons préciser ailleurs nos idées sur cette question.

(2) P. Lévy, *Ann. Mat.*, 5, 4e série, 1928, p. 269-298.

(38, avenue Théophile Gauthier, Paris, 16e.)

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés des corps de Brauer.* Note (*) de M. **Jean-René Joly**, présentée par M. René Garnier.

On utilise la notion de groupe procyclique pour définir et étudier les corps de Brauer, et en donner des procédés de construction. Ce travail fait suite à une Note précédente, citée (3) à laquelle on renvoie le lecteur pour tout ce qui concerne les nombres surnaturels, les groupes profinis et les groupes procycliques.

1. Définition des corps de Brauer. — Soient K un corps, L une extension galoisienne de K; le groupe de Galois G(L/K) est un groupe profini : si A désigne son ordre, nous dirons que l'extension L/K est de degré $[L:K]=A$. Si K est parfait, de clôture algébrique $\overline{K}$, nous appellerons *indice* de K le degré $[\overline{K}:K]$.

Proposition 1. — *Soit* K *un corps parfait de clôture algébrique* $\overline{K}$. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) *le groupe de Galois* $G(\overline{K}/K)$ *est procyclique;*

(ii) *toute extension de degré fini de* K *est cyclique;*

(iii) *quel que soit* $n \geq 1$, K *admet, dans* $\overline{K}$, *au plus une extension de degré n.*

Démonstration. — Appliquer la théorie de Galois infinie en utilisant (3) (§ 3, théor. 2.1 et remarque finale).

Définition 1. — On appelle *corps de Brauer* tout corps parfait possédant les propriétés (équivalentes) (i), (ii), (iii) de la proposition 1 [*cf.* (2)].

Remarque. — On appelle *corps quasi-fini* tout corps parfait K tel que $G(\overline{K}/K) \simeq \hat{\mathbf{Z}}$ [*cf.* (4), p. 198] : les corps quasi-finis sont donc les corps de Brauer K d'indice $[\overline{K}:K]=\prod_{p\in P} p^{\infty}$.

2. Extensions algébriques d'un corps de Brauer. Valeurs de l'indice $[\overline{K}:K]$.

Théorème 1. — *Toute extension algébrique d'un corps de Brauer est un corps de Brauer.*

Démonstration. — Si $K \subset L \subset \overline{K}$, et si K est parfait, L est parfait; si, d'autre part, $G(\overline{K}/K)$ est procyclique, alors $G(\overline{K}/L)$, sous-groupe fermé de $G(\overline{K}/K)$, est lui-même procyclique [(3), § 4, prop. 2].

Soit A un nombre surnaturel : nous dirons qu'il est *admissible* si, pour tout p premier $\neq 2$, $v_A(p)=0$ ou $+\infty$, et si de plus $v_A(2)=0$, 1 ou $+\infty$ (en d'autres termes, si la partie finie de A est égale à 1 ou à 2).

Théorème 2. — 1° *Si* K *est un corps de Brauer, son indice* $[\overline{K}:K]$ *est un nombre surnaturel admissible.*

2° *Réciproquement, soit* A *un nombre surnaturel admissible :*

a. si la partie finie de A *est égale à* 1, *il existe en toute caractéristique un corps de Brauer d'indice* A;

b. si la partie finie de A *est égale à* 2, *il existe en caractéristique* 0 *un corps de Brauer d'indice* A. *Il n'en existe pas en caractéristique* $\neq 0$.

Démonstration. — 1° Soient K un corps de Brauer d'indice A, et F la partie finie de A. D'après ([3]) (§ 4, prop. 3, cor. 2), à tout diviseur fini n de F correspond un sous-groupe fermé fini d'ordre n de $G(\overline{K}/K)$, donc un corps L tel que $K \subset L \subset \overline{K}$ et $[\overline{K} : L] = n$. Or, $\overline{K}$ étant algébriquement clos, cette dernière propriété implique $n = 1$, sauf si K est *ordonnable* auquel cas elle implique $n = 1$ ou 2. Ainsi F = 1 ou 2, ce qui prouve 1°; de plus, F ne peut valoir 2 qu'en caractéristique 0, d'où la dernière assertion de 2°.

2° *a.* Compte tenu de ([3]) (§ 4, prop. 1 et 2) et de la théorie de Galois infinie, il suffit de prouver l'existence en toute caractéristique d'un corps de Brauer K tel que $G(\overline{K}/K) \cong \hat{\mathbf{Z}}$. En caractéristique $\neq 0$, prendre pour K un corps fini. En caractéristique 0, prendre pour K le corps des séries formelles à une variable sur un corps algébriquement clos de caractéristique 0 [*cf.* ([4]), p. 76].

b. Il suffit de même de prouver l'existence d'un corps K tel que $[\overline{K} : K] = 2\prod_{p \neq 2} p^{\infty}$. Soient $\mathbf{R}$ un corps ordonné maximal, k le corps des séries formelles à une variable sur $\mathbf{R}$, $\overline{k}$ la clôture algébrique de k. On voit sans peine que $G(\overline{k}/k) \cong \mathbf{Z}/2\mathbf{Z} \times \hat{\mathbf{Z}}$.

Soit H le sous-groupe de $G(\overline{k}/k)$ isomorphe à $\mathbf{Z}/2\mathbf{Z} \times \prod_{p \neq 2} \mathbf{Z}_p$; il est procyclique, d'ordre $2\prod_{p \neq 2} p^{\infty}$. Il suffit de prendre pour K le corps des invariants de H.

On a prouvé au passage le résultat suivant :

PROPOSITION 2. — *Soit* K *un corps de Brauer d'indice* A. *Pour que* $v_K(2)$ *soit égal à* 1, *il faut et il suffit que* K *soit un corps* ordonnable. [*L'unique extension de degré* 2 *de* K *est alors* $K(i)$, *où* i *est racine de l'équation* $X^2 + 1 = 0$.]

3. CONSTRUCTION DE CORPS DE BRAUER DE CLOTURE ALGÉBRIQUE PRESCRITE.

THÉORÈME 3. — *Soit* A *un nombre surnaturel de* partie finie égale à 1, *et soient* k *un corps,* $\overline{k}$ *sa clôture algébrique, et* Ω *une extension galoisienne de* k, *contenue dans* $\overline{k}$, *et telle que* $G(\Omega/k)$ *soit procyclique d'ordre* A. *Il existe alors un corps* K *possédant les quatre propriétés suivantes :*

a. $k \subset K \subset \overline{k}$ (*de sorte que* $\overline{k} = \overline{K}$);

b. K *est un corps de Brauer d'indice* A;

c. K *et* Ω *sont « linéairement disjoints » sur* k;

d. $\overline{k} = \overline{K}$ *est composé des deux sous-corps* Ω *et* K : $K\Omega = \overline{K}$.

Démonstration. — Il résulte de ([3]) (§ 5, prop. 5) que $G(\Omega/k)$ [quotient de $G(\bar{k}/k)$] est *projectif*. Il existe donc, dans $G(\bar{k}/k)$, un sous-groupe fermé H, isomorphe à $G(\Omega/k)$ et tel que $G(\bar{k}/k) = G(\bar{k}/\Omega) \times H$. Soit K le corps des invariants de H : on a $k \subset K \subset \bar{k}$; K est parfait, et $G(\bar{k}/K) = H \cong G(\Omega/k)$ est procyclique d'ordre A. D'autre part, comme $G(\bar{k}/k) = G(\bar{k}/\Omega) \times G(\bar{k}/K)$, $(K \cap \Omega)/k$ est radicielle; remarque analogue pour $\bar{k}/K\Omega$. Mais $(K \cap \Omega)/k$ est séparable, puisque Ω/k est galoisienne, et $\bar{k}/K\Omega$ est également séparable puisque $K\Omega$ est parfait (extension algébrique de K parfait). Donc $K \cap \Omega = k$, $\bar{k} = K\Omega$. L'indépendance linéaire de K et Ω sur k résulte alors de ([1]) (§ 10, nº 4, théor. 1).

Proposition 2. — *Mêmes données que dans le théorème* 3. *Soit, de plus,* $l \subset \bar{k}$ *une extension de* k *linéairement disjointe de* Ω. *Il existe alors un corps* K *possédant les propriétés* a, b, c, d *du théorème* 3 *et tel que* $l \subset K$.

Démonstration. — Il suffit d'appliquer le théorème 3 à l et $l\Omega$ au lieu (respectivement) de k et Ω.

Corollaire. — *Mêmes données que dans le théorème* 3. *Pour toute extension* K *de* k *contenue dans* $\bar{k}$, *les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) K *possède les propriétés* a, b, c, d *du théorème* 3;

(ii) K *est un élément maximal de l'ensemble des extensions de* k *contenues dans* $\bar{k}$ *et linéairement disjointes de* Ω *sur* k.

On peut également énoncer le résultat suivant :

Proposition 3. — *Soit* L *un corps de Brauer d'indice* $[\bar{L} : L] = A$, A *ayant une partie finie égale à* 1. *Soit, d'autre part,* $(T_\iota)_{\iota \in I}$ *une famille quelconque d'indéterminées sur* $\bar{L}$. *Il existe alors un corps* K *possédant les propriétés suivantes :*

a. K *est extension algébrique de* $L(T_\iota)_{\iota \in I}$;

b. K *est un corps de Brauer d'indice* A.

Démonstration. — Appliquer le théorème 3 à $k = L(T_\iota)_{\iota \in I}$ et $\Omega = \bar{L}(T_\iota)_{\iota \in I}$.

4. Application : existence de corps quasi-finis.

Proposition 4. — *Soient* F *un corps quasi-fini et* I *un ensemble quelconque. Il existe alors un corps quasi-fini* K *ayant les propriétés suivantes :*

a. $F \subset K$, *et* F *est algébriquement fermé dans* K;

b. F/K *possède une base de transcendance équipotente à* I.

Démonstration. — Utiliser le théorème 3 et la proposition 4 avec L = F. La proposition 4 s'applique en particulier si F est *fini*. Alors F est le sous-corps absolument algébrique de K, et F^* est le groupe des racines de l'unité dans K.

Proposition 5. — *Il existe un corps quasi-fini* K *absolument algébrique et de caractéristique* 0.

Démonstration. — Soit $R \subset \overline{Q}$ le corps obtenu en adjoignant à Q toutes les racines de l'unité. On sait que $G(R/Q) \cong \prod_{p \in P} U_p$, U_p étant le groupe des unités p-adiques. On en déduit l'existence de $\Omega \subset R$, tel que $G(\Omega/Q) \cong \hat{Z}$. Appliquer alors le théorème 3.

PROPOSITION 6. — *Soient* Q_p *le corps des rationnels p-adiques, et* $\overline{Q}_p$ *sa clôture algébrique. Il existe un corps quasi-fini* K *tel que* $Q_p \subset K \subset \overline{Q}_p$.

Démonstration. — Appliquer le théorème 3 en prenant pour k le corps Q_p, et pour Ω l'extension maximale non ramifiée de Q_p contenue dans $\overline{Q}_p$.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. V, Hermann, Paris.
(2) R. BRAUER, *J. de Crelle*, 168, 1932, p. 44.
(3) J. R. JOLY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 13.
(4) J.-P. SERRE, *Corps locaux*, Hermann, Paris.

(29, *rue Dareau, Paris*, 14e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un nombre considéré par P. Lelong dans l'étude locale d'un ensemble analytique complexe.* Note (*) de M. **Paul R. Thie**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Soit M un ensemble analytique de dimension complexe p au voisinage d'un point $O \in M$. Dans ([1]), P. Lelong a défini un nombre positif $\nu(O, M)$ relatif au comportement de M au voisinage de O, en établissant l'existence de la limite $\nu(O, M) = \lim_{R=0} \sigma(R)/c_p(R)$, où $\sigma(R)$ est l'aire de M dans la boule $B(O, R)$, de centre O, de rayon R; $c_p(R)$ désigne la mesure de la boule de rayon R à p dimensions complexes. On montre ici que $\nu(O, M)$ est toujours un entier positif et l'on en donne une expression; elle utilise en particulier la décomposition du cône tangent au point O en ses composantes irréductibles.

1. Soit V un espace vectoriel complexe de dimension n, rapporté à des coordonnées $z_1, \ldots, z_n$. On posera $c_p = c_p(1)$ et

$$d = \sum_1^n \frac{\partial}{\partial z_i} dz_i; \qquad \bar{d} = \sum_1^n \frac{\partial}{\partial \bar{z}_i} d\bar{z}_i.$$

On note $h(z, \bar{z})$ une forme hermitienne positive sur V et l'on pose

$$\beta = \frac{i}{2} d.\bar{d}\, h(z, \bar{z}),$$

$$\omega = \frac{i}{2} d.\bar{d} \log h(z, \bar{z}) \quad \text{pour} \quad z \in V - \{O\}$$

et l'on utilisera les puissances extérieures

$$\beta_p = \frac{1}{p!} \beta^p; \qquad \omega_p = \frac{1}{p!} \omega^p.$$

On considère un ensemble analytique complexe M de dimension homogène p, $0 \leq p < n$, défini dans un domaine G de V et l'on suppose que M contient l'origine O. Sauf mention du contraire, dimension signifie dimension complexe. Soit $\mathring{M}$ l'ensemble des points ordinaires de M et $i : \mathring{M} \to V$ l'injection canonique. On désigne par $B(r)$ la boule $\|z\| < r$. Alors l'intégrale

$$\int_{M \cap B(r)} \beta_p = \int_{\mathring{M} \cap B(r)} i^* \beta_p$$

existe et représente la mesure (à $2p$ dimensions réelles) de $M \cap B(r)$. Il a été établi par P. Lelong ([1]) [*cf.* aussi W. Stoll ([3])] que la fonction

$$\nu(r, M) = \frac{1}{c_p r^{2p}} \int_{M \cap B(r)} \beta_p$$

est une fonction croissante de r. Donc la limite pour $r = 0$ existe. On l'appellera le nombre de Lelong de l'ensemble analytique complexe au point $O \in M$.

Soit P(V) l'espace projectif complexe de V et $\rho : V - \{O\} \to P(V)$ l'application canonique. Il existe une forme unique ω' sur P(V) telle que $\rho^*(\omega') = \omega$. On considérera $\omega'_p = (1/p!)\,\omega'^p$ (puissance extérieure).

2. On appellera cône analytique de sommet O de dimension p, un ensemble analytique $T \subset V$, de dimension p, tel que $z \in T$ entraîne $uz \in T$ pour tout $u \in C$, où C est le corps des nombres complexes.

Théorème 1. — *Soit* T *un cône analytique de dimension* p, *de sommet* O. *Pour tout* $r > 0$, *on a*

$$\frac{1}{c_p r^{2p}} \int_{T \cap B(r)} \beta_p = \frac{1}{c_{p-1}} \int_{\rho(T)} \omega'_{p-1}.$$

D'après G. de Rham [2], l'intégrale au second membre est un entier positif : en effet, le nombre de points d'intersection de $\rho(T)$ avec presque tous les plans complexes L^{n-p}, de dimension $n-p$ dans P(V) est fini et constant, égal au degré de l'ensemble algébrique $\rho(T)$ dans l'espace projectif P(V). Donc $\nu(O, T)$ est un entier positif représenté par les intégrales écrites dans le cas où T est un cône analytique de sommet O.

3. Revenons au cas général d'un ensemble analytique M de dimension homogène p dans $G \subset V$, avec $O \in M$. On dit que t est un vecteur complexe tangent à M à l'origine O s'il existe une suite $\{z^m\}$ telle que $z^m \in M - \{O\}$ et $z^m / \| z^m \| \to t$ quand $m \to \infty$. Le cône tangent à M en O est par définition l'ensemble $T = \{ut;\ u \in C,\ t$ vecteur tangent à M en O$\}$. D'autre part, on considère dans $V \times C$ les produits

$$H = \{(z, w);\ z \in V,\ w \in C,\ zw \in G\},$$
$$N^* = \{(z, w);\ z \in V,\ w \in C,\ zw \in M\},$$
$$E = V \times \{O\};\qquad N = \overline{N^* - E \cap N^*}.$$

Proposition 1. — N *est un ensemble analytique de dimension* $p+1$ *dans* H *et* $T \times \{O\} = N \cap E$ *est un ensemble analytique de dimension* p *dans* E.

Le cône tangent à un ensemble analytique de dimension p est lui-même un ensemble analytique de dimension p [*cf.* [5]].

Proposition 2. — *Soient*

$$N(w) = N \cap (V \times \{w\}) \qquad \text{et} \qquad g(r, w) = N(w) \cap [B(r) \times \{w\}].$$

On a

$$\nu(O, M) = \lim_{r=0} \frac{1}{c_p r^{2p}} \lim_{w=0} \int_{g(r,w)} \beta_p.$$

Les ensembles N(w) tendent vers le cône tangent T à M en O quand $w \to 0$, mais le passage à la limite exige qu'on considère un facteur de multiplicité. La multiplicité d'une application holomorphe f d'un espace analytique complexe X dans un espace analytique $Y = f(X)$ sera définie comme en [[4], § 2]. On définit l'application $\tau : N \to C$ par $\tau[(z, w)] = w$. Alors pour $(z, 0) \in N \cap E$, on considère le nombre $\nu[(z, 0), \tau]$ de parties

de $N(w)$ qui tendent vers $(z, 0)$ pour $w \to 0$. Soient $T_1, \ldots, T_b$ la décomposition du cône T en ensembles analytiques irréductibles.

PROPOSITION 3. — *Pour j fixé, $\nu[(z, 0), \tau]$ est constant presque partout sur* T_j.

On désignera cet entier positif par m_j. On a alors le résultat principal :

THÉORÈME 2. — *Quand $w \to 0$, on a*

$$\lim_{w=0} \int_{g(r, w)} \beta_p = \sum_{1}^{p} m_j \int_{T_j \cap B(r)} \beta_p.$$

Puisque chaque T_j est un cône analytique de sommet O,

$$\nu(O, T_j) = \frac{1}{c_p r^{2p}} \int_{T_j \cap B(r)} \beta_p = \frac{1}{w_{p-1}} \int_{\rho(T_j)} \omega'_{p-1}$$

est le degré m'_j de $\rho(T_j)$, donc un entier positif. De la proposition 2 et du théorème 2 découle

$$\nu(O, M) = \sum_{1}^{b} m_j m'_j,$$

la somme étant étendue à l'ensemble des composantes irréductibles T_j du cône tangent T en O à l'ensemble analytique M.

COROLLAIRE. — *Le nombre de Lelong $\nu(O, M)$ est un entier positif.*

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) P. LELONG, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 239-262.

(2) G. DE RHAM, *Currents in an analytic complex manifold* (*Seminars on Analytic Functions*, 1, 1957, p. 54-64, Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey).

(3) W. STOLL, *Math. Z.*, 81, 1963, p. 76-98.

(4) W. STOLL, *Math. Ann.*, 156, 1964, p. 47-78.

(5) H. WHITNEY, *Tangents to an Analytic Variety*, Institute for Advanced Study (cours non publié).

(*Department of Mathematics, University of Notre-Dame, Notre-Dame, Indiana, U. S. A.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Un procédé pour la résolution approximative d'un programme convexe.* Note (*) de M. **Klaus Kleibohm**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Pour la résolution des programmes non linéaires, on linéarise itérativement un domaine convexe ou une fonction économique au voisinage du minimum. On commence par un polyèdre convexe contenant le domaine donné, puis on le réduit systématiquement.

Il s'agit du problème de la minimisation d'une fonction économique convexe en tenant compte de contraintes convexes. Sans restreindre la généralité du problème, on peut le poser sous la forme suivante :

On détermine le minimum de la fonction $f(x) = x_n$ sous la restriction

$$(1) \qquad x \in K = \{ x \mid f_i(x) \leqq 0,\ i = 1, \ldots, m \};$$

$x = (x_1, \ldots, x_n)$ est un point dans l'espace à n dimensions, et les $f_i(x)$ sont des fonctions convexes des n variables $x_1, \ldots, x_n$.

Pour la linéarisation du domaine K on dispose, entre autres, des deux possibilités suivantes :

1° On peut représenter K par l'intersection d'un nombre fini de demi-espaces qui contiennent K, ou bien

2° on se sert de l'enveloppe convexe d'un nombre fini de points x^j du domaine K pour exprimer K approximativement.

Soient H_j les hyperplans d'appui, H^j (avec $H^j \supset K$) les demi-espaces correspondants, on pose alors

$$(2) \qquad \bigcap_{j=1}^{M} H^j \supset K \supset \left\{ x \mid x = \sum_{j=1}^{N} \lambda_j x^j \right\}.$$

où les λ_j satisfont

$$\lambda_j \geqq 0, \qquad \sum_{j=1}^{N} \lambda_j = 1.$$

Le membre de droite de (2) est utilisé dans ([1]) pour construire une approximation totale partant de l'intérieur du domaine K, le membre de gauche sert, dans ([2]), à une approximation (de l'extérieur) de tout l'espace K, dans ([3]) on construit une approximation itérative au voisinage de l'optimum. Nous allons décrire ici un procédé combinant les approximations intérieure et extérieure, pour réaliser une linéarisation itérative au voisinage de l'optimum.

Soit L^0 un polyèdre convexe contenant K et soit P^0 un point avec

$$(3) \qquad f_i(P^0) < 0 \qquad (i = 1, \ldots, m).$$

La $k^{\text{ième}}$ itération se compose :

1° de la résolution du programme linéaire qui minimise x_n sous les restrictions

$$(4)\qquad x \in L^{k-1} = \bigcap_{j=0}^{k-1} H^j, \qquad H^0 = L^0;$$

2° du calcul d'un point-frontière D^k de K, avec

$$(5)\qquad D^k = \delta^k P^{k-1} + (1 - \delta^k)\, x^{k-1} \quad (\delta^k \geqq 0) \qquad \text{et} \qquad \max_i f_i(D^k) = 0,$$

où x^{k-1} est une solution de 1° et

$$(6)\qquad P^{k-1} = \sum_{j=0}^{k-1} \lambda_j^{k-1} D^j, \qquad D^0 = P^0,$$

avec

$$\sum_{j=0}^{k-1} \lambda_j^{k-1} = 1, \qquad \lambda_j^{k-1} \geqq 0 \qquad (j = 0, 1, \ldots, k-1);$$

3° de la construction d'un hyperplan d'appui à K au point D^k. Cet hyperplan H_k délimite un demi-espace H^k : ceci permet de procéder avec

$$(7)\qquad L^k = \bigcap_{j=0}^{k} H^j \qquad \text{et} \qquad P^k = \sum_{j=0}^{k} \lambda_j^k D^j$$

à la $(k+1)^{\text{ième}}$ itération.

Pour la convergence du procédé, il suffit que $\lambda_0^k \geqq q > 0$ pour tous les k.

Comme $L^k \supset K$ et $D^{k+1} \in K$, on a

$$(8)\qquad x_n^k = \min_{x \in L^k} (x_n) \leqq \min_{x \in K} (x_n) \leqq \min_{x = D^{k+1}} (x_n) = D_n^{k+1}.$$

Le procédé converge : pour chaque tolérance $\varepsilon > 0$ donné, on peut trouver un $N(\varepsilon)$ tel que

$$D_n^{k+1} - x_n^k \leqq \varepsilon \qquad \text{pour tout} \quad k \geqq N(\varepsilon).$$

On a donc

$$\min_{x \in K} (x_n) = D_n^{k+1} - r, \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq r \leqq \varepsilon.$$

En considérant des solutions en nombres entiers, on peut démontrer qu'à l'aide du procédé de Gomory [4] une solution se trouve déjà après un nombre fini d'itérations.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

[1] A. Charnes et C. Lemke, *Naval Res. Logistics Quart.*, 1, 1954, p. 301-312.

[2] H. O. Hartley, *Econometrica*, 29, 1961, p. 223-237.

[3] J. E. Kelley, *J. Soc. Appl. Math.*, 8, 1960, p. 703-712.

[4] R. E. Gomory, *An Algorithm for Integer Solutions to Linear Programs*, Princeton I. B. M. Mathematics Research Project, Technical Report No. 1, Princeton University, 17 novembre 1958.

(*Rechenzentrum der Universität Zürich, Rämistr.* 71, 8006, *Zürich, Suisse.*)

MÉCANIQUE. — *Sur les oscillations quasi discontinues.*
Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note nous nous proposons de compléter une étude précédente ([1]) concernant l'action des impulsions appliquées à un système oscillatoire aux instants où son énergie est purement potentielle ($\dot{x} = 0$).

On a montré dans la Note ([1]) que l'état stationnaire est caractérisé par un cycle limite non analytique, la non-analyticité étant due à l'existence de deux points sur la trajectoire où la dérivée seconde subit une discontinuité. On a montré qu'en ces points le système absorbe de l'énergie d'une façon impulsive; l'état stationnaire est atteint quand la dissipation continue de l'énergie sur les arcs analytiques est compensée exactement par les absorptions discontinues en ces points non analytiques.

Dans la présente Note cette étude est complétée par le cas où ces impulsions ont lieu aux instants où l'énergie a la forme purement cinétique ($x = 0$). Ce cas caractérise, par exemple, le fonctionnement d'une horloge où les impulsions produites par le mécanisme d'échappement sont appliquées de cette façon; dans les expériences de MM. Mandelstam et Papalexi ([2]), cette question a été aussi étudiée en relation avec les circuits électriques.

Il s'agit dès lors d'étendre le raisonnement de la Note ([1]) à ce cas particulier; nous nous limiterons seulement à l'établissement de la condition de la périodicité sans entrer dans les détails du régime transitoire ([3]) qui ne présente pas d'intérêt du point de vue de la question qui nous intéresse ici.

Considérons une équation différentielle (é. d.) simple :

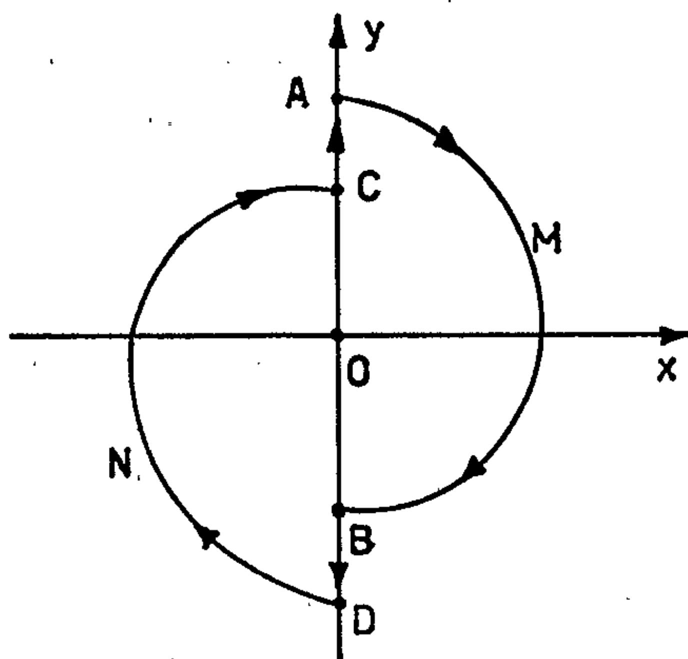
$$\text{(A)} \qquad \ddot{x} + 2h\dot{x} + \omega^2 x = 0 \qquad (h > 0),$$

à partir du moment ($t = 0$) quand sa trajectoire passe par le point A quelconque de coordonnées : $x(0) = x_0 = 0$; $y(0) = y_0 = \text{OA}$ (*voir* la figure). A l'instant $t_1 = \pi/\omega_1$; $\omega_1 = \sqrt{\omega^2 - h^2}$ l'affixe arrive au point B de coordonnées $x(t_1) = 0$; $y(t_1) = -y_0 \exp(-\alpha)$; $\alpha = h\pi/\omega_1$. Pour ces deux instants t_0 et t_1 l'énergie est purement cinétique et, à un constant facteur près, est mesurable respectivement par y_0^2 et y_1^2; par conséquent le signe de $y(t)$ ne joue aucun rôle ici et ce qui est important c'est $|y(t)|$.

Pendant le parcours AMB l'ordonnée y décroît en valeur absolue de la valeur $y_0 = \text{OA}$ à la valeur $y_1 = \text{OB}$; elle subit par conséquent la diminution $\Delta y = \text{OA} - \text{OB} = y_0\ [1 - \exp(-\alpha)]$; si à l'instant $t_1 + 0$ on fournit au système une impulsion qui produit un accroissement de $\dot{x} = y$ égal à Δy (représenté par BD), la vitesse $y = x$ reprend sa valeur $y_0 = \text{OD} = \text{OA}$. A partir du point D la demi-période suivante DNCA sera exactement la même que la demi-période AMBD et le mouvement sera périodique comprenant les deux arcs analytiques AMB et DNC de la

spirale avec les segments BD et CA qui « ferment » la courbe non analytique AMBDNCA. Sur les arcs analytiques le mouvement de l'affixe est continu et est régi par l'é. d. (A); sur les segments CA et BD le mouvement est idéalisé par les discontinuités et ce sont les impulsions qui régissent le mouvement sur ces segments et non l'é. d. (A). C'est au fond la théorie de l'horloge, les arcs AMB et DNC étant les trajectoires du pendule de torsion et CA et BD étant les impulsions produites par le mécanisme d'échappement. Dans cette présentation du phénomène nous avons admis l'existence d'un régime périodique stable.

Il y a toutefois une certaine difficulté pour interpréter ce résultat car on a utilisé le plan de phase dans lequel l'ordonnée y est la dérivée première de x. Comme, d'autre part, $\dot{x}$ subit les discontinuités, celles-ci apparaissent



aussi dans la figure sous la forme de segments discontinus CA et BD. En réalité une trajectoire dynamique ne peut pas être quasi discontinue par sa nature mais ses dérivées peuvent l'être.

Par conséquent dans l'interprétation de ce résultat il faut comparer la trajectoire arrivant de gauche au point C avec celle qui part à droite de A, notamment : à gauche de C le rayon de courbure est sensiblement OC et à droite de A il est OA. Dans la Note ([1]) il a été montré qu'une pareille situation indique que l'énergie est absorbée en ce point $\dot{x} = 0$ d'une façon impulsive et que la valeur de cette énergie est proportionnelle à la différence $\overline{OA}^2 - \overline{OC}^2$. De cette façon la comparaison de résultats de deux Notes montre que le mécanisme de l'absorption d'énergie est le même dans les deux cas ce qui est évident pour des raisons physiques.

On peut réunir ces deux conclusions dans un critère unique, à savoir : quand une trajectoire dynamique absorbe de l'énergie grâce aux impulsions, son rayon de courbure augmente, ou bien ce qui est la même chose, cette trajectoire (i. e. son amplitude) grandit. Le contraire a lieu si la trajectoire perd de l'énergie de cette façon.

Ces questions sont venues à l'ordre du jour dans la théorie de commandes automatiques où des facteurs favorisant l'apparition de discontinuités (jeux, saturation, frottement Coulomb, relais, etc.) donnent naissance aux oscillations autoentretenues généralement indésirables.

(*) Séance du 5 juillet 1965.
(1) N. Minorsky, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1374.
(2) L. Mandelstam et N. Papalexi, *J. Techn. Phys.*, U. R. S. S., 1934.
(3) A. Andronov et S. Chaikin, *Théorie des oscillations*, Moscou, 1937.

(*Domaine de l'Arc, Aix-en-Provence, Bouches-du-Rhône.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un problème mixte dans la dynamique des fluides*. Note (*) de MM. **Sergio Albertoni** et **Carlo Cercignani**, présentée par M. Jean Leray.

1. Dans beaucoup de problèmes [[1], [2]] de la théorie des fluides visqueux on trouve l'équation suivante :

$$(1)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=\frac{\partial^3 u}{\partial x^2\,\partial t}+\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+f(x,\,t)\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(u+\frac{\partial u}{\partial t}\right)+f.$$

Cette équation règle souvent l'évolution temporelle d'une quantité physique significative, comme, par exemple la pression $u(x,\,t)$ d'un gaz faiblement compressible qui ait le nombre de Prandtl égal à 3/4.

Ce travail est consacré en particulier à l'étude de l'équation (1), en relation avec un problème typique de la magnéto dynamique des fluides dépendant du temps, et généralisant le problème bien connu de Rayleigh [1].

Plus précisément notre problème consiste à évaluer, pour un fluide compressible, électriquement conducteur, soumis à l'action d'un champ magnétique, l'effet au premier ordre sur la pression dû au mouvement impulsif d'une paroi plane infinie limitant le fluide. Soit x la distance entre un point quelconque du fluide et la paroi, et t le temps; l'équation (1) doit être alors résolue dans le premier quadrant $x\geqq 0$, $t\geqq 0$. Toutefois en vue de la nécessité de résoudre l'équation (1) numériquement, on a modifié un peu cette région dans le but de considérer un intervalle fini pour x en correspondance de tout t fini donné.

Dans les problèmes qu'on rencontre concrètement le choix de cette région dépend de la nature de la fonction $f(x,\,t)$ et est suggéré par de simples considérations physiques. En effet, $f(x,\,t)$ est usuellement très petite à chaque instant t et pour x assez grand, $x\geqq X(t)$, puisqu'elle représente l'action de différentes forces (de nature visqueuse, magnétique, etc.) sur la pression. Pour cela on considérera l'équation (1) dans une région Ω_T bornée par l'axe $x=0$, par un segment de l'axe x, $0\leqq x\leqq L=X(0)$, et par une courbe plane γ définie par $x=X(t)$ $X(t)$, et $X(t)>0$ étant continues pour $0\leqq t\leqq T$, et par une droite parallèle à l'axe x : $t=T$. Avec les conditions initiales usuelles,

$$(2)\qquad u(x,\,0)=\varphi(x);\qquad u_t(x,\,0)=\psi(x),$$

on a assumé les conditions suivantes à la frontière :

$$(3)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial t}+\frac{\partial u}{\partial x}=0$$

pour $x = 0$ (qui a été suggéré par le problème physique et qui, sous des conditions de régularité convenables, revient à assigner le gradient de la pression sur la paroi) et les restantes

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad \text{pour} \quad x, t \in \gamma. \tag{4}$$

La première de ces conditions exprime, approximativement, que le gradient de la pression, pour tout t, à une certaine distance $X(t)$ de la paroi, peut être négligé, et la seconde traduit le fait que, également pour un t donné et pour la distance correspondante $X(t)$, les processus dissipatifs qui pourraient changer localement la pression sont négligeables.

2. *Formulation intégrale du problème.* — Le problème de l'intégration de (1) avec les conditions initiales (2) et à la frontière (3), (4), paraît intéressant et nouveau, soit pour les conditions qu'on a assumées, soit pour la raison qu'il s'agit d'un problème du type :

$$u_t = Au + f,$$

avec le domaine D_A de A dépendant du temps. Dans le cas où D est indépendant de t on peut voir le travail de M. Malgarini [5].

Dans le travail [4] le problème a été formulé dans une forme faible selon la méthode de M. Lions [6], et un théorème d'existence a été obtenu sans le théorème d'unicité correspondant.

Dans ce travail on a préféré reformuler classiquement le problème en le traduisant dans une forme intégrale, selon la suggestion qui nous a été donnée par M. le Professeur Amerio. Plus précisément, si l'on introduit la fonction v définie par

$$v(x, t) = u(x, t) + \frac{\partial u}{\partial t}, \tag{5}$$

et l'on suppose avoir des conditions initiales homogènes, on obtient aisément

$$u(x, t) = \int_{\Gamma(x)}^{t} e^{-(t-\tau)} v(x, \tau)\, d\tau, \tag{6}$$

où $\Gamma(x)$ est l'équation de la courbe obtenue par l'union du segment (o, L) de l'axe x avec la courbe γ. En procédant formellement on peut démontrer, par de simples calculs, que v satisfait à l'équation intégrodifférentielle suivante :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + v - \int_{\Gamma(x)}^{t} e^{-(t-\tau)} v(x, \tau)\, d\tau + f \equiv \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + g, \\ &g = f + v - \int_{\Gamma(x)}^{t} e^{-(t-\tau)} v(x, \tau)\, d\tau. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

On peut aussi voir aisément que les conditions à la frontière pour v deviennent les suivantes :

$$(8) \quad \begin{cases} v(x, 0) = u(x, 0) + u_t(x, 0) = 0, \qquad v_x(x, 0) = u_x(x, 0) + u_{tx}(x, 0) = 0, \\ v(x, t)_{(x,t)\in\gamma} = u(\mathrm{X}(t), t) + u_t(\mathrm{X}(t), t) = 0. \end{cases}$$

Si l'on considère dans (7) g comme une fonction connue, et si l'on construit la fonction de Green $\mathrm{G}(x, \xi; t, \tau)$ de l'équation de la chaleur avec les conditions à la frontière (8) en employant la technique des potentiels de simple et double couche [*voir*, par exemple, [7], [8]], on peut transformer (7) en équation de Volterra-Fredholm suivante :

$$(9) \qquad v(x, t) = \int_{\Omega_T} \mathrm{K}(x, \xi; t, \tau)\, v(\xi, \tau)\, d\xi\, d\tau + k(x, t),$$

$$(10) \qquad k(x, t) = \int_{\Omega_T} \mathrm{G}(x, \xi; t, \tau)\, f(\xi, \tau)\, d\xi\, d\tau,$$

$$(11) \qquad \mathrm{K}(x, \xi; t, \tau) = \mathrm{G}(x, \xi; t, \tau) - \int_{\tau}^{t} \mathrm{G}(x, \xi; t, \rho)\, e^{-(\rho-\tau)}\, d\rho.$$

Avec des raisonnements bien connus on voit qu'il existe une et une seule solution v de (9), et donc aussi du problème, qui peut être obtenue avec des techniques itératives. Une fois v obtenu, on peut calculer u avec l'aide de (6).

Il faut remarquer que le noyau $\mathrm{K}(x, \xi; t, \tau)$ est aussi singulier que $\mathrm{G}(x, \xi; t, \tau)$. Par conséquent, en faisant des hypothèses convenables sur la régularité de f, on peut obtenir une solution régulière dans une classe correspondante, comme dans le cas de l'équation de la chaleur.

Par exemple dans le cas où f est considérée höldérienne dans $\overline{\Omega}_T$, v et celles de ses dérivées qui paraissent dans (7) sont continues dans Ω_T, et en outre v et $\partial v/\partial x$ sont höldériennes dans $\overline{\Omega}_T$ [*voir*, par exemple, les résultats par M. E. Lévi [8], M. Gevrey [9] et la monographie de M. Friedman [10].]

On voit tout de suite que u définie par (6) est aussi continue dans Ω_T avec celles de ses dérivées qui paraissent dans (1); en outre, u, u_t, u_x, u_{tx} sont höldériennes dans $\overline{\Omega}_T$.

Si au contraire $f \in \mathcal{L}^2(\Omega_T)$ $v(x, t)$ est, pour presque tout x, absolument continue par rapport à x avec v_x; en outre, v_t, v_x, v_{xx} appartiennent à $\mathrm{L}^2(\Omega_T)$ et (7) est vérifiée presque partout en Ω_T. [*Voir* à ce propos les travaux par M. Pini [11] et M. Gagliardo [12] et le livre de M. Lions [13].] On voit immédiatement, alors, que u définie par (6) est absolument continue dans Ω^T pour chaque x, tandis que u_t, u_x, u_{tx} sont absolument continues pour presque tout x. En outre, u_{tt}, u_{xxt}, u_{xx} sont dans $\mathcal{L}^2(\Omega_T)$, et (7) est vérifiée presque partout dans Ω_T.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. Tironi, *Problemi matematici della magnetogasdinamica* (*Thèse de doctorat en Physique*, Université de Milan, Année Académique, 1962-1963).

(2) H. Lamb, *Hydrodynamics*, Cambridge University Press, 1906, Art. 342.

(3) Lord Rayleigh, *Scientific Papers*, VI, p. 29.

(4) S. Albertoni et C. Cercignani, *Sopra un problema misto in fluidodinamica*, Tamburini, Milan, 1964.

(5) G. Malgarini, *Istituto Lombardo di Scienze e Lettere*, 95, 1961, p. 682.

(6) J.-L. Lions, *Rendiconti del Seminario Matematico e Fisico di Milano*, 28, 1959, p. 149.

(7) E. Goursat, *Cours d'Analyse mathématique*, Gauthier-Villars, Paris, 1942.

(8) E. E. Levi, *Ann. Mat. pura e appl.*, 3e série, 14, 1908, p. 187.

(9) M. Gevrey, *J. Math. pure et appl.*, (6), 9, 1913, p. 305.

(10) A. Friedman, *Partial Differential Equations of Parabolic type*, Prentice Hall, Inc., 1964.

(11) B. Pini, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), 14, 1953, p. 746.

(12) E. Gagliardo, *Ricerche di Matematica*, 3, 1954, p. 202; 4, 1955, p. 74; 5, 1956, p. 169.

(13) J.-L. Lions, *Équations différentielles-opérationnelles*, Springer Verlag, 1961.

(*Istituto di Scienze Fisiche, Université de Milan,*
Via Celoria 16, *Milano, Italie.*)

HYDRAULIQUE. — *Les masses spécifiques des matériaux poreux.*
Note (*) de M. **Fuat Şentürk**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude du mouvement des matériaux poreux sur le fond d'un modèle à fond mobile pose la question de la détermination de la masse spécifique de ces derniers. En effet, il est assez difficile de concevoir que le mouvement accepte pour paramètre une masse spécifique mesurée à sec. Dans ce cas, quelle doit être la masse spécifique qu'on doit introduire dans les relations qui régissent le mouvement? Le tableau suivant résume et définit les différentes masses spécifiques qu'on peut imaginer (*fig.* 1).

Tableau I.

Masse spécifique.		Pleine.	Sèche.	Virtuelle.	Moyenne.
Notation		ρ_d	ρ_k	ρ_g	ρ_0
Définition		$\frac{A_d}{V_d}$	$\frac{A_k}{V_k}$	$\frac{A_k}{V_g}$	$\frac{A_k + A_s}{V_g}$
Expressions en fonction de	ρ_d...	—	$\rho_d\left(\frac{1}{1-b} - c\right)$	$\rho_d[1 - c(1-b)]$	$\rho_d[1 - c(1-b) + \rho_s b]$
	ρ_k...	$\frac{\rho_k}{\frac{1}{1-b} - c}$	—	$\rho_k(1-b)$	$\rho_k(1-b) + \rho_s b$
	ρ_g...	$\frac{\rho_g}{1 - c(1-b)}$	$\frac{\rho_g}{1-b}$	—	$\rho_g + \rho_s b$

Observations :

A_d, masse de la matière solide;
V_d, volume correspondant à A_d;
A_k, masse de la matière solide + masse du liquide qui se trouve dans les pores isolés;
V_k, volume correspondant à A_k;
V_g, volume virtuel;
A_s, masse de l'eau qui se trouve dans les pores non isolés.
$b = V_y/V_g$ (V_y, volume correspondant à A_s);
$c = (V_b + V_y)/V_g$ (V_b, volume des pores isolés);
ρ_s, masse spécifique de l'eau.

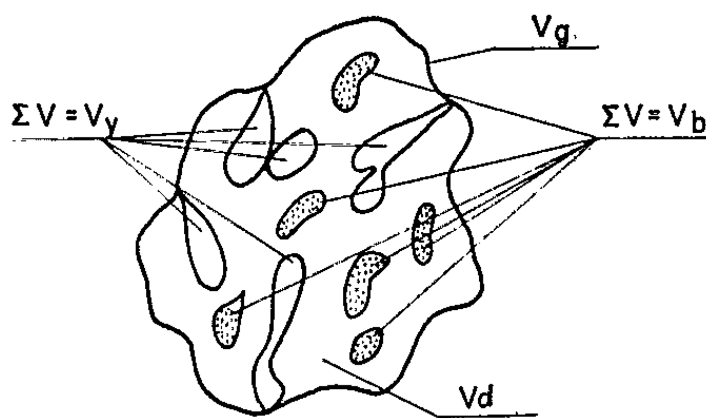


Fig. 1.

Pour déterminer A_d ou A_k on sèche le matériau poreux dans une étuve à 60°C durant 6 h consécutives. Or cette opération détériore le matériau et l'on détermine la masse spécifique d'un matériau complètement différent

de celui qui se trouve dans la nature. Pour remédier à cet inconvénient la méthode dite « de deux liquides » est à considérer.

La détermination de ρ_k par la méthode de deux liquides. — On emploie à cet effet un picnomètre à volume constant (*fig.* 2). On fait les mesures suivantes :

(1) $$A_1 = A_p + \rho_s V_p,$$

(2) $$A_2 = A_p + \rho_s V_p - \rho_s V_k + \rho_k V_k,$$

A_p, masse du picnomètre;
V_p, volume du picnomètre.

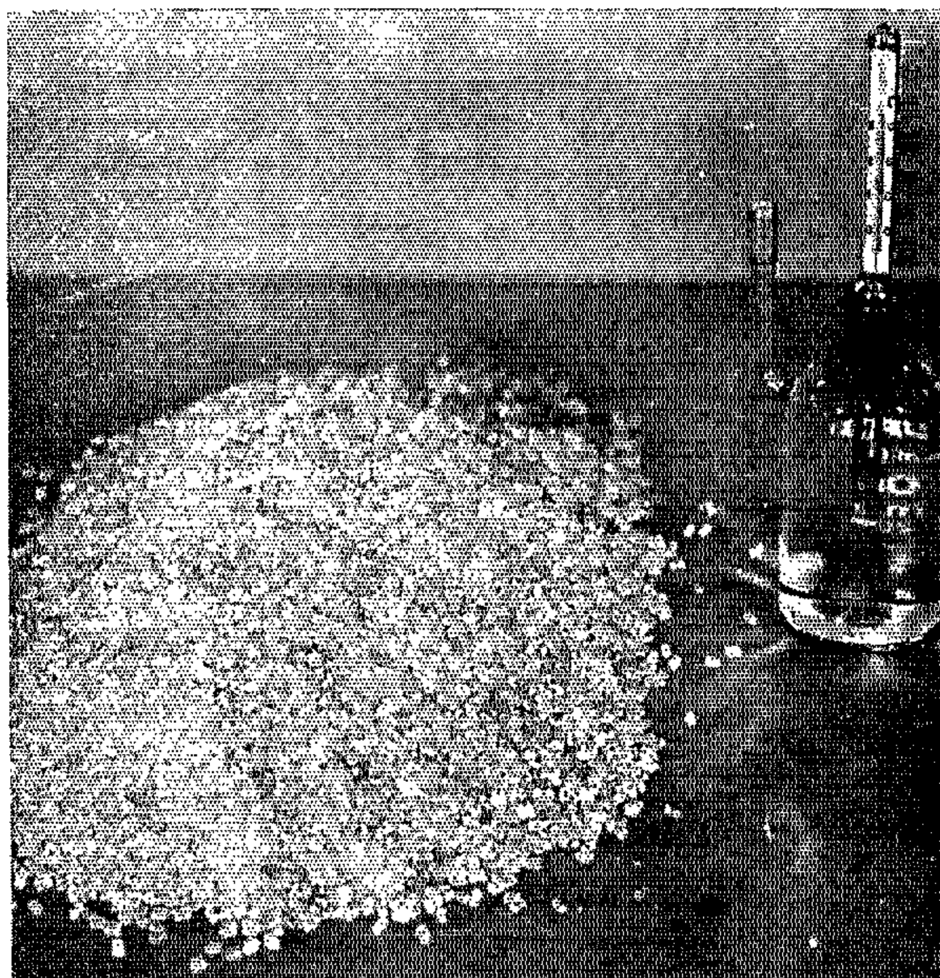


Fig. 2.

On recommence les mêmes pesées par un liquide différent; soit alors

(3) $$A_3 = A_p + \rho_y V_p - \rho_y V_k + \rho_k V_k,$$

(4) $$A_4 = A_p + \rho_y V_p,$$

ρ_y étant la masse spécifique du nouveau liquide. Des quatre relations précédentes on obtiendra

(5) $$\rho_k = \frac{A_{21}\rho_y - A_{34}\rho_s}{A_{21} - A_{34}}$$

avec

$$A_{21} = A_2 - A_1, \qquad A_{34} = A_3 - A_4.$$

On voit que la pesée à sec est éliminée.

La détermination de ρ_0 par la méthode de deux liquides. — On recommence les pesées précédentes. Dans le cas présent le deuxième liquide est ajouté de telle façon que l'eau qui se trouve dans les pores du matériau y reste sans permettre au deuxième d'y entrer. Généralement l'eau distillée constitue le premier et l'eau salée le deuxième liquide.

Pour déterminer ρ_k on laisse le sel pénétrer dans les pores par osmose; tandis que pour déterminer ρ_0 on doit faire les mesures immédiatement ou employer un liquide différent de l'eau salée et n'ayant pas d'affinité à l'eau.

Soit alors

(6) $$A_1 = A_p + \rho_s V_p,$$

(7) $$A_2 = A_p + \rho_s V_p - \rho_s V_k + \rho_k V_k,$$

(8) $$A'_3 = A_p + \rho_y V_p - \rho_y V_g + \rho_0 V_g,$$

(9) $$A'_4 = A_p + \rho_y V_p.$$

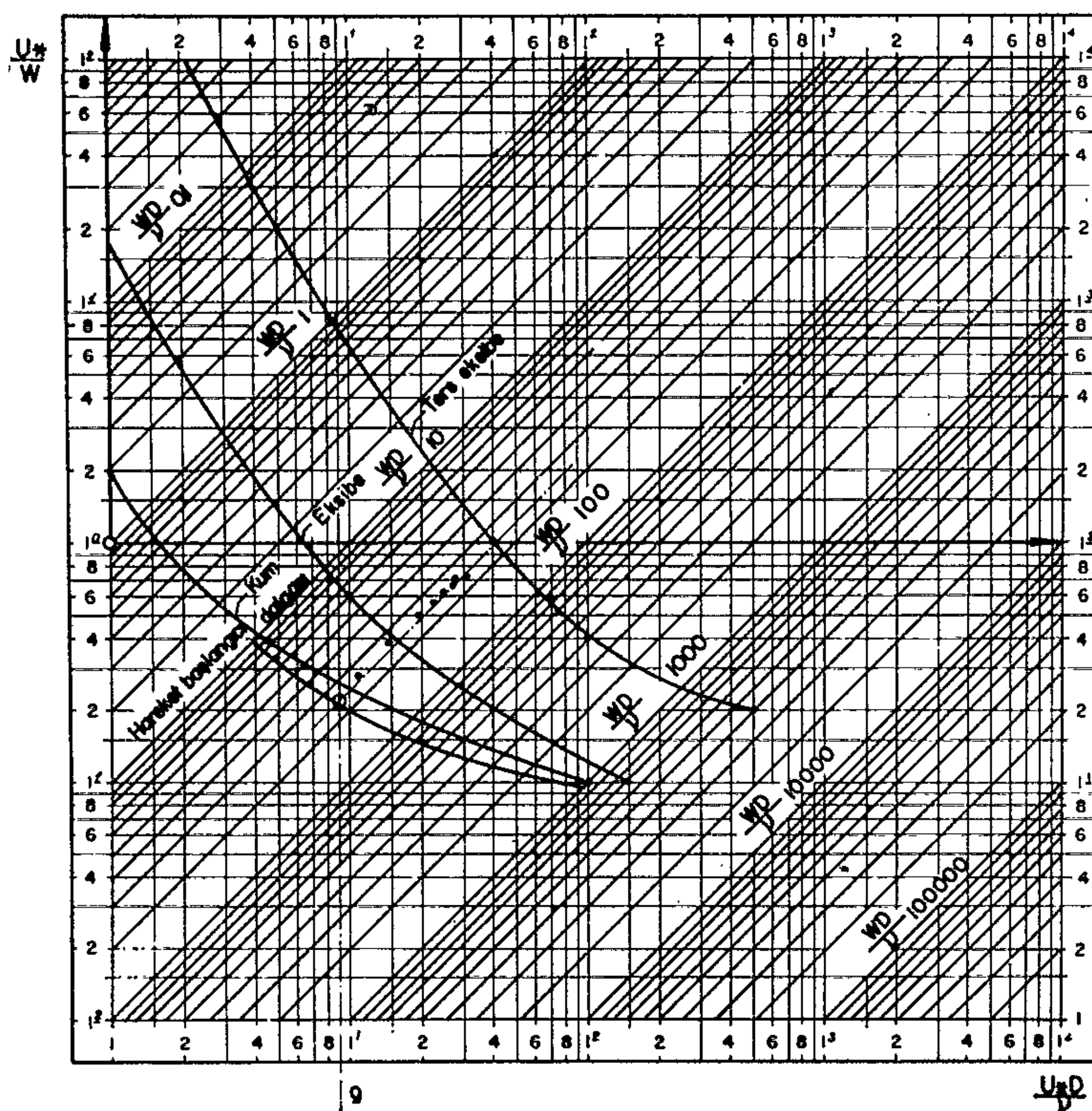


Fig. 3.

Ters Eksibe = Anti-dune. — Eksibe = Dune. — Kum Dalgasi = Ride.
Hareket Başlangici = Début de charriage.

Le système précédent permet d'aboutir à

(10) $$V_g = \frac{A_{21} - A'_{34}}{\rho_y - \rho_s}$$

et à

(11) $$\rho_0 = \frac{A'_3 - [\rho_y (V_p - V_g) + A_p]}{V_g},$$

V_p étant égal à 100 cm³ il est possible de déterminer ρ_0.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Méthode classique.............	$\rho_k = \dfrac{\rho_s A_k}{A_k - A_{21}}$
Métode de deux liquides........	$\rho_k = \dfrac{A_{21}\rho_y - A_{34}\rho_s}{A_{21} - A_{34}}$ $\rho_0 = \dfrac{A'_3 - \rho_y (V_p - V_g) + A_p}{V_g}$ $V_g = \dfrac{A_{21} - A'_{34}}{\rho_y - \rho_s}$

Des essais faits avec la pierre ponce ont donné les résultats suivants :

$$\rho_d = 2,77\ \text{t/m}^3, \qquad \rho_k = 1,67\ \text{t/m}^3, \qquad \rho_0 = 1,31\ \text{t/m}^3.$$

Les essais faits avec ce matériau dans un canal de laboratoire ont donné au moment où le matériau se mettait en mouvement (*fig.* 3) :

$$h = 1\ \text{cm}, \qquad j = 0,001, \qquad D = 0,001\ \text{m}, \qquad \nu = 10^{-6}.$$

D'où

$$U_* = 0,009, \qquad \frac{U_* D}{\nu} = 9.$$

Le critère de Schields conduit à

$$\frac{\tau_0}{\rho' D} = 0,032,$$

d'où pour ρ' :

$$\rho' = 0,31.$$

C'est bien la valeur qu'on avait obtenue pour ρ_0.

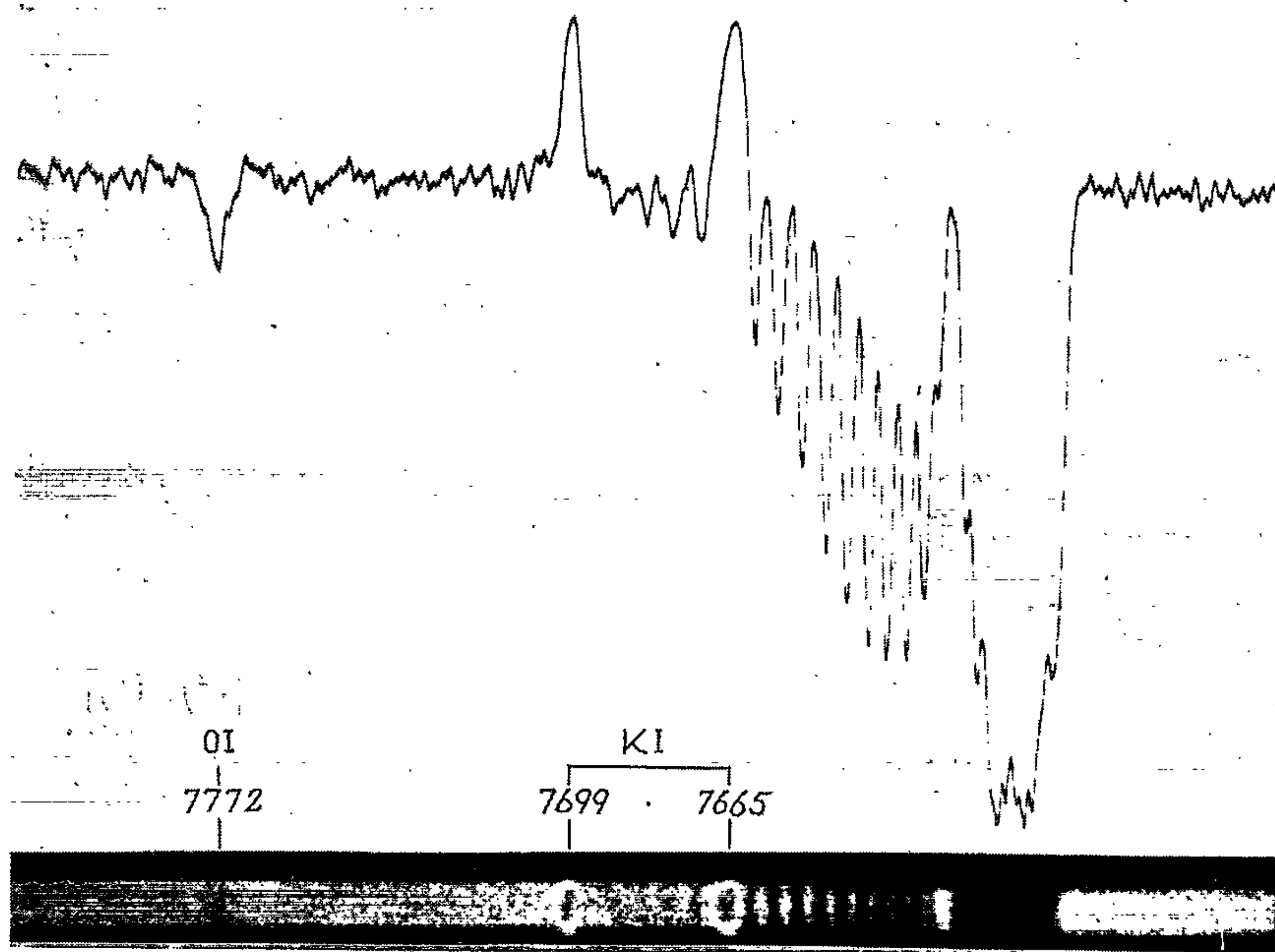
(*) Séance du 21 juin 1965.

(*D. S. I., Arastirma Dairesi Baskauligi, Ankara, Turquie.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Observation spectroscopique d'une éruption de potassium dans l'étoile* 4 Herculis. Note (*) de Mme **Yvette Andrillat**, transmise par M. Jean Dufay.

Une émission du doublet de résonance du potassium (7 699-7 665 Å) a été observée le 21 juin 1965 dans l'étoile 4 *Her* (B 9*e* V, *m* = 5,61). Ce phénomène est analogue à celui observé dans deux étoiles naines de type G6 et K7 par D. Barbier et N. Morguleff [(2), (3)].

Au cours d'un programme d'observation d'étoiles B*e* dans le proche infrarouge, entrepris à l'Observatoire de Haute Provence au grand spectrographe à réseau du foyer coudé du télescope de 193 cm, il est apparu le 21 juin 1965 dans le spectre de l'étoile 4 *Her* photographié entre 20 h 29 m et 21 h 25 m T.U., deux très intenses et larges émissions dues au doublet de résonance du potassium (7 699-7 665 Å). Aucune trace de cet élément n'est visible, ni en émission, ni en absorption, sur un spectre de l'étoile obtenu le 18 juin, avant l'éruption, et sur plusieurs autres spectres pris les jours suivants.



Spectre et enregistrement microphotométrique du doublet de résonance du potassium dans le spectre du 21 juin de l'étoile 4 *Her*.

4 *Her* est une étoile naine ($m = 5{,}61$; $M = 1{,}1$) de type B9*e*. Ses spectres d'une dispersion de 39 Å/mm ont été obtenus sur plaques 1 N hypersensibilisées à l'ammoniaque avec des poses de 1 h environ : ils s'étendent de 6 500 Å à 8 500 Å. Leur examen qualitatif montre une forte émission de H_α avec une nette absorption centrale, les raies de la série de Paschen

en absorption, le triplet de Ca II (8 498, 8 542 et 8 662 Å) en faible émission et les raies de OI à 8 446 et 7 772-7775 Å en absorption. Tous les spectres obtenus présentent un aspect identique : seul, celui du 21 juin montre, en plus, deux fortes émissions mesurées à 7 698,5 et 7 664,2 Å (*fig.*) en bon accord avec les longueurs d'onde du doublet de résonance de K I, 7 698,98 et 7 664,91 Å indiquées dans les tables de Miss Moore ([4]).

La superposition de ces deux raies avec la bande d'absorption tellurique A de O_2 rend difficile le tracé de leurs contours photométriques surtout dans le cas de 7 665 Å. Ces contours ont pourtant été obtenus sur des enregistrements microphotométriques au grandissement 100 et transformés en contours d'intensité à l'aide des courbes de gradation de la plaque, fournies par un étalonnage photométrique au spectrophotomètre à pénombre ([1]). Pour chaque raie on indique la demi-largeur l (largeur en angströms mesurée à la demi- hauteur de la raie), la largeur équivalente L (largeur en angströms du rectangle ayant pour surface celle de la raie et pour hauteur l'intensité du continu sous-jacent), l'intensité centrale I_c (intensité de la pointe de la raie diminuée de celle du fond continu sous-jacent correspondant et rapportée à cette dernière prise comme unité).

Composantes :

7 699 Å : $l = 2,7$ Å, $L = 3,4$ Å, $I_c = 1,10$;
7 665 Å : $l = 3,8$ Å, $L = 4,0$ Å, $I_c = 1,02$.

Les résultats relatifs à 7 699 Å sont seuls significatifs car 7 665 Å est en partie absorbée par la bande tellurique A.

Les contours des deux raies ne sont pas symétriques; du côté des grandes longueurs d'onde, l'aile de la raie présente une décroissance d'intensité plus lente que du côté des courtes longueurs d'onde. La largeur à la base de la composante 7 699 Å est de 8,5 Å environ. Interprétée comme un déplacement Doppler-Fizeau, elle indique une vitesse approximative de 330 km/s.

Deux éruptions de potassium ont déjà été trouvées [([2]), ([3])] dans deux étoiles naines de type G6 (HD 117 043) et de type K7 (HD 88 230). Cette fois encore, le phénomène apparaît dans une étoile naine mais il est particulièrement intéressant de noter qu'il s'agit d'une étoile de type plus précoce B9.

Une étude comparative, actuellement en cours, précisera le comportement différent de ce doublet de résonance du potassium avec le type spectral.

(*) Séance du 5 juillet 1965.
([1]) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 7, 1944, p. 80.
([2]) D. Barbier et N. Morguleff, *Astrophys. J.*, 136, 1962, p. 315.
([3]) D. Barbier et N. Morguleff, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4209.
([4]) Ch. E. Moore, *Contr. Princeton University Observatory*, nos 20-21, 1945, p. 23.

(*Observatoire de Haute Provence* et *Laboratoire d'Astronomie, Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Transfert d'énergie entre oscillateurs couplés aléatoirement.* Note (*) de M. **Uriel Frisch**, présentée par M. Paul Lévy.

Deux oscillateurs de pulsations différentes sont couplés par un coefficient aléatoire. On étudie le transfert d'énergie moyenne d'un oscillateur à l'autre. Le taux de transfert est maximal et égal à 1/2 lorsque les pulsations sont égales.

L'étude de la propagation des ondes dans un milieu turbulent, lorsque la portée des corrélations turbulentes est beaucoup plus grande que la longueur d'onde, conduit à des équations différentielles de la forme

$$\frac{dQ(t)}{dt} = A\,Q(t) + B\,Q(t), \tag{1}$$

où Q est un vecteur à n composantes, A et B des matrices carrées $n \times n$ indépendantes de t et la matrice B est aléatoire. Dans la plupart des cas rencontrés en physique A est diagonalisable, on peut donc se ramener au cas où A est diagonale. On étudie dans cette Note le cas particulier

$$\frac{dQ_1}{dt} = i\omega_1 Q_1 + b\,Q_2, \tag{2}$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = i\omega_2 Q_2 - b\,Q_1. \tag{3}$$

Les pulsations ω_1 et ω_2 sont réelles, b est une variable aléatoire réelle dont on ne précise pas pour l'instant la loi de probabilité. Les coefficients sont choisis de façon à conserver au cours du temps l'énergie totale

$$E = Q_1\overline{Q}_1 + Q_2\overline{Q}_2. \tag{4}$$

Lorsque la variable aléatoire b est nulle les énergies partielles de chaque oscillateur

$$E_1 = Q_1\overline{Q}_1 \quad \text{et} \quad E_2 = Q_2\overline{Q}_2 \tag{5}$$

sont conservées. Dans le cas général il peut y avoir transfert d'énergie d'un oscillateur à l'autre.

Les conditions initiales choisies sont

$$Q_1 = 1, \qquad Q_2 = 0,$$

qui impliquent

$$E_1 = 1, \qquad E_2 = 0$$

Toute l'énergie initiale est donc dans le premier oscillateur.

Solution du système (2), (3). — On introduit les transformées de Laplace de Q_1 et Q_2

$$Q_j(z) = \int_0^{\infty} e^{izt}\, Q_j(t)\, dt; \quad (j = 1, 2); \qquad \operatorname{Im}(z) > 0, \tag{6}$$

on est alors ramené à un système de deux équations linéaires qu'on résoud facilement. Il vient

(7) $$Q_1(z) = \frac{iz + i\omega_2}{(z+\omega_1)(z+\omega_2) - b^2},$$

(8) $$Q_2(z) = \frac{b}{(z+\omega_1)(z+\omega_2) - b^2}.$$

En inversant la transformation de Laplace on trouve

(9) $$Q_1(t) = \frac{r_1+\omega_2}{\sqrt{\Delta}} e^{-ir_1 t} - \frac{r_2+\omega_2}{\sqrt{\Delta}} e^{-ir_2 t},$$

(10) $$Q_2(t) = \frac{b}{i\sqrt{\Delta}} (e^{-ir_1 t} - e^{-ir_2 t}),$$

où l'on a posé

(11) $$\Delta = (\omega_1 - \omega_2)^2 + 4b^2,$$

(12) $$r_{1,2} = \frac{-(\omega_1+\omega_2) \pm \sqrt{\Delta}}{2}.$$

Le calcul des énergies donne

(13) $$E_2(t) = \frac{2b^2}{(\omega_1-\omega_2)^2+4b^2}\left[1 - \cos\left(\sqrt{(\omega_1-\omega_2)^2+4b^2}\, t\right)\right]$$

(14) $$E_1(t) = 1 - E_2(t).$$

Énergies moyennes des oscillateurs. — Si l'on se donne la loi de probabilité de la variable aléatoire b, on peut calculer la valeur moyenne de l'énergie du deuxième oscillateur

(15) $$\langle E_2(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} E_2(t)\, P(b)\, db.$$

Le calcul de cette intégrale se simplifie beaucoup si l'on suppose $\omega_1 = \omega_2$ auquel cas E_2 se réduit à

(16) $$E_2(t) = \frac{1 - \cos 2bt}{2}.$$

On obtient alors

(17) $$\langle E_2(t)\rangle = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - \cos 2bt)\, P(b)\, db.$$

Lorsque $t \to +\infty \langle E_2(t)\rangle \to 1/2$ en vertu d'un théorème de Lebesgue et de la condition de normalisation de la probabilité

(18) $$\int_{-\infty}^{+\infty} P(b)\, db = 1.$$

On peut donc affirmer que lorsque les oscillateurs ont même pulsation on aboutit à l'équipartition de l'énergie moyenne. Pour étudier le cas général $\omega_1 \neq \omega_2$, il faut particulariser la loi de probabilité, on choisit ici

(19) $$P(b) = \frac{\sigma}{\pi} \frac{1}{b^2 + \sigma^2}.$$

Pour obtenir le comportement asymptotique $(t \to +\infty)$ de $\langle E_2(t) \rangle$ on a intérêt à passer par l'intermédiaire de sa transformée de Laplace et à chercher le coefficient de i/z. On trouve

$$\lim_{t \to +\infty} \langle E_2(t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{2\sigma}{2\sigma + |\omega_2 - \omega_1|} \tag{20}$$

Le taux de transfert d'énergie d'un oscillateur à l'autre est donc maximal lorsque les pulsations sont égales. On peut montrer que le temps nécessaire pour arriver à la distribution d'énergie asymptotique est de l'ordre de $1/\sigma$.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthodes covariantes de Williams-Weizsäcker pour deux photons virtuels et temps de vie du π_0.* Note (*) de M. **Jean-Claude Le Guillou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Utilisant les résultats d'une Note précédente, on applique une méthode covariante d'approximation du type Williams-Weizsäcker pour des processus à deux photons virtuels, à la détermination du temps de vie du π_0 en fonction de la section efficace totale de création d'un π_0 dans des collisions électron-électron.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] [*voir* aussi (3)], nous avons étudié un type de processus à échange de deux photons virtuels du genre espace [(1), *fig.* 2], et nous avons établi la généralisation à ces processus de récentes versions covariantes de la méthode d'approximation de Williams-Weizsäcker (W.-W.) [*cf.* (4)]. L'extension de la méthode de Gorgé et coll. (4) pour des processus à un photon virtuel, que nous utiliserons ici [améliorant ainsi une estimation précédente de F. E. Low (5)] pour la détermination du temps de vie du π_0 en fonction de la section efficace totale de création d'un π_0 dans des collisions électron-électron, se présente alors de la manière suivante :

La section efficace totale pour les processus envisagés peut s'écrire [(1), (3)] [les notations utilisées sont celles des références (1), (3)] :

$$\sigma = \frac{\lfloor (p_1 . p_2)^2 - p_1^2 p_2^2 \rceil^{-\frac{1}{2}}}{(2\sigma_1 + 1)(2\sigma_2 + 1)} \frac{N_1^2 N_2^2}{(2\pi)^{3n-4}} \int \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} \frac{\Gamma^{\mu\nu}}{q^4} \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\Gamma'^{\rho\sigma}}{k^4}. \tag{1}$$

L'expression générale du tenseur $\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}$, décrivant le processus induit par les deux photons virtuels, est établie dans la référence (1) [*voir* aussi (3)]. Si l'on introduit d'autre part [*cf.* (3)] les vecteurs de polarisations linéaires d'un photon virtuel du genre espace $e_\mu^{(\lambda)}(\tau)$, (définies ici dans le système du centre de masse où $\vec{q} + \vec{k} = 0$); $\lambda = 1$, 2 polarisations transversales, $\lambda = 0$ polarisation « longitudinale »; on est amené à définir les quantités

$$T_{ijk'l'} \equiv \frac{(2\pi)^4}{4 \lfloor (q.k)^2 - q^2 k^2 \rceil^{\frac{1}{2}}} e_{(i)}^{\mu}(q)\, e_{(j)}^{\nu}(q)\, \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} e'^{\rho}_{(k)}(k)\, e'^{\sigma}_{(l)}(k); \tag{2}$$

qui donnent l'interprétation physique des coefficients du tenseur $\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}$. On a évidemment $T_{\lambda\lambda(\lambda')'(\lambda')'} = \sigma_{\lambda\lambda'}$, sections efficaces totales du processus de photoproduction correspondant [*cf.* (1)].

On obtient après calculs (3) l'expression, sans approximation, de la section efficace totale des processus à échange de deux photons virtuels

du genre espace :

$$(3)\quad \sigma = \frac{[(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-\frac{1}{2}}}{(2\sigma_1+1)(2\sigma_2+1)} \frac{N_1^2 N_2^2}{(2\pi)^{3n-4}} \int \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} \frac{4[(q.k)^2 - q^2k^2]^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^4 q^4 k^4}$$
$$\times \Gamma^{\mu\nu}\Big[\sigma_{12'} g_{\mu\nu} g_{\rho\sigma} + (\sigma_{11'} - \sigma_{12'})(g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho})/2$$
$$+ [k^2(\sigma_{12'} + \sigma_{\perp\parallel}) g_{\mu\nu} q_\rho q_\sigma + q^2(\sigma_{12'} + \sigma_{\parallel\perp}) g_{\rho\sigma} k_\mu k_\nu]/[(q.k)^2 - q^2k^2)]$$
$$+ \big([(\sigma_{12'} - \sigma_{11'})(q.k) + \sqrt{q^2k^2}\,R_e(T_{101'0'} + T_{100'1'})]/2[(q.k)^2 - q^2k^2]\big)$$
$$\times [g_{\mu\rho} q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma} q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma} q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho} q_\sigma k_\mu]$$
$$+ \Big[(q.k)^2(\sigma_{11'} - \sigma_{12'}) + q^2k^2\sigma_{12'}$$
$$- 2\sqrt{q^2k^2}\,(q.k)\,R_e(T_{101'0'} + T_{100'1'}) + q^2k^2(\sigma_{\parallel\perp} + \sigma_{\perp\parallel} + \sigma_{\parallel\parallel})\Big]$$
$$k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma/[(q.k)^2 - q^2k^2]^2\Big]\Gamma'^{\rho\sigma}.$$

L'extension complète de la méthode d'approximation de Gorgé et coll. est alors ici de remplacer, pour des conditions physiques favorisant les petits transferts q^2 et k^2, les divers $T_{ijk'l'}$ par leurs expressions pour des photons initiaux réels. On obtient ainsi pour σ une expression de forme analogue à la formule (1) de la référence (2), avec ici :

$$(4)\quad \begin{cases} R_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv \Lambda\Big[g_{\mu\nu} g_{\rho\sigma} + \dfrac{k^2 g_{\mu\nu} q_\rho q_\sigma}{[(q.k)^2 - q^2k^2]} + \dfrac{q^2 g_{\rho\sigma} k_\mu k_\nu}{[(q.k)^2 - q^2k^2]} + \dfrac{q^2k^2 k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma}{[(q.k)^2 - q^2k^2]^2}\Big], \\ S_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv \Lambda[g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho} + 2(q.k)^2 k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma/[(q.k)^2 - q^2k^2]^2 \\ \qquad - (q.k)[g_{\mu\rho} q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma} q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma} q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho} q_\sigma k_\mu]/[(q.k)^2 - q^2k^2]], \end{cases}$$

avec $\Lambda = [(q.k)^2 - q^2k^2]^{1/2}/(q\cdot k)\,(q^2 = k^2 = 0)$; ou $\Lambda = 1$ [*cf.* (3)].

Nous avons utilisé ces expressions pour obtenir une évaluation de la section efficace totale de production d'un π_0 dans des collisions électron-électron ou électron-positon, exemple particulièrement intéressant étant donnée la prochaine réalisation d'expériences de ce type [*cf.* (6)] à des énergies très supérieures à celles disponibles jusqu'à présent. On a alors ($\mu \equiv$ masse du π_0) :

$$\{\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}\} \underset{(q^2=k^2=0)}{\propto} \{\varepsilon_{\mu\rho\alpha\beta}\,\varepsilon_{\nu\sigma\alpha'\beta'}\, q^\alpha k^\beta q^{\alpha'} k^{\beta'} |F(-\mu^2)|^2\} \qquad (q^2 = k^2 = 0);$$

ce qui donne (3)

$$a_2^{(0)} = 0; \qquad a_1^{(0)} = -a_3^{(0)} \propto -|F(-\mu^2)|^2 \mu^4/4.$$

Le temps de vie du π_0 est d'autre part donné par

$$(5)\qquad \frac{1}{\tau} = \frac{\mu^3 |F(-\mu^2)|^2}{16(2\pi)^9}.$$

On peut donc poser comme approximation de petits transferts pour la section efficace totale envisagée :

$$(6)\qquad \sigma \simeq \frac{2e^4}{(2\pi)^4 \tau\mu^3}[(p_1.p_2)^2 - p_1^4]^{-\frac{1}{2}} \int \frac{\Gamma^{\mu\nu}}{q^4k^4} T_{\mu\nu} \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{dk^2\, d\varphi}{2\sqrt{(p_2.q)^2 - q^2 p_2^2}};$$

où

$$\Gamma_{\mu\nu} = p_{1\mu} p'_{1\nu} + p'_{1\mu} p_{1\nu} + q^2 g_{\mu\nu}/2,$$
$$\Gamma_{\mu\nu} = (\mu^4/4)[R_{\mu\nu\rho\sigma} - S_{\mu\nu\rho\sigma}/2](p'^{\rho}_1 p^{\sigma}_2 + p^{\rho}_2 p'^{\sigma}_2 + k^2 g_{\rho\sigma}/2).$$

On obtient ainsi une relation théorique entre σ et τ indépendante de tout modèle particulier pour la réaction $\pi_0 \to 2\gamma$.

Nous avons ensuite effectué analytiquement l'intégration sur l'angle azimuthal φ de $\vec{p}'_2$ dans le système où $\vec{p}_2 + \vec{q} = 0$, et celle sur la variable k^2. Nous ne donnerons pas ici les expressions assez complexes obtenues [*voir* (3)].

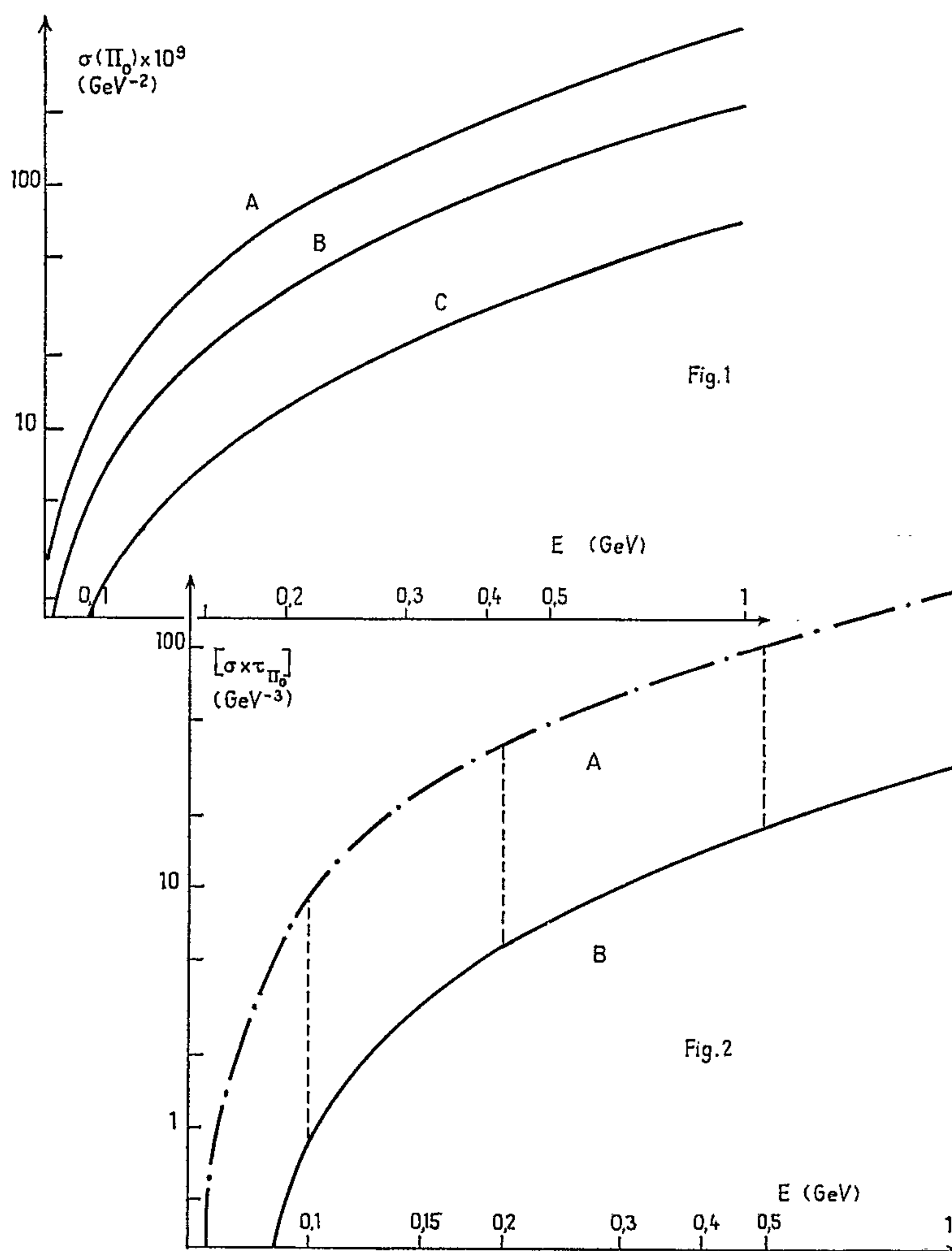


Fig. 1. — Courbe (A), $\tau = 5.10^{-17}$ s; courbe (B), $\tau = 10^{-16}$ s; courbe (C), $\tau = 3.10^{-16}$ s.

Fig. 2. — Courbe (A); méthode de F. E. Low; courbe (B), obtenue en utilisant la formule (6) ci-dessus.

Les deux intégrations suivantes sur les variables $x \equiv (p_2 + q)^2$, $y \equiv q^2$ ont été effectuées numériquement à l'aide de l'ordinateur électronique UNIVAC 1107 de la Faculté des Sciences (Orsay), en employant un programme d'intégration double (langage FORTRAN IV) utilisant une méthode de Simpson à pas variable.

La figure 1 donne les résultats de ces intégrations pour E (2 E ≡ énergie totale dans le système du centre de masse des deux électrons incidents) compris entre 0, 1 et 1 GeV.; et pour différentes valeurs du temps de vie τ du π_0 compatibles avec les limites expérimentales actuelles [*cf.* ([7])]. On a tracé également (*fig.* 2) les courbes des valeurs de $(\sigma.\tau)$ en fonction de l'énergie E, obtenues soit à partir de la formule (6) ci-dessus, (courbe B), soit à l'aide d'une estimation précédente de F. E. Low ([5]) (courbe A). On voit que cette dernière, basée sur une double utilisation d'un spectre équivalent de photons $P(q_0)$ non covariant du type W. W., conduit à une surestimation assez importante de $(\sigma.\tau)$ par rapport à notre méthode covariante.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) J. C. Le Guillou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2793.

(2) J. C. Le Guillou, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2430.

(3) J. C. Le Guillou, *Thèse de 3e cycle*, Paris, juin 1965.

(4) C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* 88, 1934, p. 612; E. J. Williams, *Kgl. Dansk Vid. Selsk.*, 13, nº 4, 1935; V. N. Gribov, V. A. Kolkunov, L. B. Okun et V. M. Shekhter, *Soc. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 1308; V. Gorgé, M. Locher et M. Rollnik, *Nuo. Cim.*, 27, 1963, p. 928; *voir* aussi : D. Kessler et P. Kessler, *Nuo. Cim.*, 4, 1956, p. 601; P. Kessler, *Nuo-Cim.* 17, 1960, p. 809; A. Badalyan, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 935.

(5) F. E. Low, *Phys. Rev.* 120, 1960, p. 582.

(6) J. P. Vigier et V. Wataghin; *Nuo. Cim.*, 36, 1965, p. 1380; E. Celeghini et R. Gatto; *Nuo. Cim.*, 33, 1964, p. 657.

(7) H. Shwe, F. M. Smith et W. H. Barkas; *Phys. Rev.*, 136 B, 1964, p. 1839.

(*Institut Henri-Poincaré, Physique théorique,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CALORIMÉTRIE. — *Étude théorique de la constante de temps intrinsèque du microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Robert Roux** et **Henri Tachoire**, transmise par M. Georges Champetier.

Confirmation par le calcul de l'existence expérimentale d'une constante de temps intrinsèque propre au microcalorimètre E. Calvet.

Une Note précédente [1] montre qu'il est possible de déterminer expérimentalement une constante de temps (dite intrinsèque) caractéristique de l'élément calorimétrique.

La présente Note a pour objet de montrer que le calcul conduit aux mêmes nombres que les résultats expérimentaux et confirme la notion d'une constante de temps propre à l'élément calorimétrique.

Les paramètres géométriques et thermiques de cet élément étant connus, la méthode impulsionnelle appliquée au solide hétérogène fini [2] permet d'étudier mathématiquement la propagation d'un choc thermique à travers cet élément; elle permet donc de calculer théoriquement la constante de temps intrinsèque.

L'application de cette méthode nécessite la décomposition de l'élément calorimétrique en domaines homogènes. Si p est le numéro d'ordre de chaque domaine envisagé, l'équation suivante représente au temps t la température θ en un point d'abscisse x situé dans le domaine p

$$\theta = \sum_{m=1}^{m=\infty} A_{0,m} M_{p,m} \cos(\Omega_{p,m} x + \Phi_{p,m})\, e^{-\Omega^2_{p,m} K_p t}. \qquad (1)$$

Les paramètres M, Ω, Φ et K sont déterminés par les équations du mur hétérogène [2], ils sont caractéristiques de l'élément calorimétrique et peuvent être calculés. Seul le coefficient A_0 dépend de la puissance mise en jeu.

L'application rigoureuse de la méthode impulsionnelle exigerait la décomposition de l'élément calorimétrique en autant de domaines qu'il y a d'éléments constitutifs. En première approximation, il est cependant possible de réduire leur nombre en groupant plusieurs domaines et en définissant des paramètres thermiques moyens; on est ainsi conduit à décomposer l'élément calorimétrique en trois domaines (*fig.* 1), ce qui donne des résultats toujours conformes à l'expérience [3].

Le premier domaine D_1 est formé par la cellule en argent constituant l'enceinte interne de l'élément calorimétrique, par une lame d'air, par une lamelle de mica (le mica isole la douille d'argent des thermocouples) et par une fine épaisseur de colle.

Les couples thermoélectriques chromel-constantan constituent le deuxième domaine. Un travail précédent [3] montre que la quasi-

totalité du flux thermique passe par les conducteurs constituant ces thermocouples. Étant donné les faibles différences de température mises en jeu, on peut admettre que rayonnement et convection ont une influence négligeable.

Le troisième domaine D_3 est constitué par une fine épaisseur de colle, par une lamelle de mica qui isole les soudures thermoélectriques du bloc calorimétrique isotherme, et par une lame d'air.

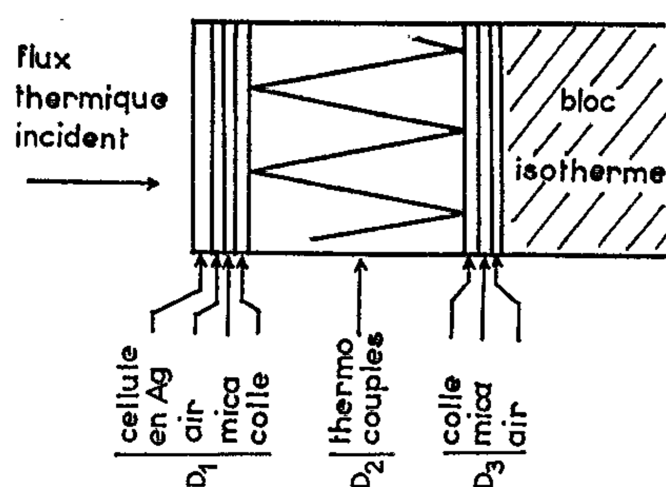


Fig. 1.

L'ensemble formé par les trois domaines D_1, D_2 et D_3 est représenté par la figure 2. Les caractéristiques de ces trois domaines pour le microcalorimètre étudié précédemment sont en unités C. G. S. :

Domaines.	Épaisseur.	Conductivité thermique K.	Capacité thermique volumique.
D_1	0,033	$2,92.10^{-4}$	0,49
D_2	1,900	$1,65.10^{-3}$	0,029
D_3	0,013	$1,15.10^{-4}$	0,35

Résultats. — Les données numériques précédentes et la méthode impulsionnelle appliquée au solide hétérogène fini permettent d'exprimer en fonction du temps la différence de température entre les soudures internes et externes des couples thermoélectriques.

Dans le cas particulier envisagé et pour une impulsion thermique centrale, cette différence de température s'exprime, tous calculs faits, par

$$(2)\qquad \begin{aligned}\Delta\theta &= \mathrm{W}\,du\,(0,427\,e^{-0,020t}+0,317\,e^{-0,194t}-0,016\,e^{-0,578t}\\ &\quad+0,158\,e^{-1,17t}-0,212\,e^{-2,0t}+0,114\,e^{-3,0t}-0,654\,e^{-4,2t}\ldots)\\ &= \mathrm{W}\,du\,\Gamma(t),\end{aligned}$$

W étant la puissance thermique mise en jeu pendant le temps *du*. La force électromotrice E fournie par l'ensemble des thermocouples est à chaque instant proportionnelle à cette différence de température

$$(3)\qquad \mathrm{E}=\alpha\mathrm{W}\,du\,\Gamma(t).$$

En posant $\alpha \mathrm{W}\,du = 1$ on obtient une force électromotrice caractéristique de l'élément

$$(4)\qquad \mathrm{E}=\Gamma(t).$$

La constante de temps intrinsèque du dispositif calorimétrique est celle du premier terme exponentiel, soit ici

$$\tau = \frac{1}{0,020} = 50.$$

La détermination expérimentale de ce paramètre (1) a donné :

$$\tau = 48 \pm 2 \text{ s}.$$

L'accord entre ces deux résultats est satisfaisant.

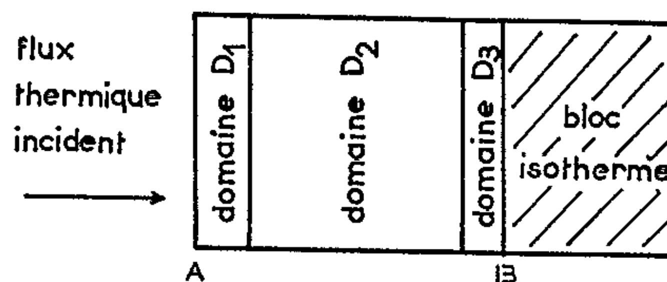


Fig. 2.

La représentation graphique de la fonction E permet de déterminer le temps t_M pour lequel cette fonction atteint sa valeur maximale, on trouve $t_M = 0,9 \pm 0,1$ s; expérimentalement on a trouvé $1 \pm 0,1$ s.

En conclusion, l'expérience et le calcul permettent d'introduire une constante de temps *caractéristique* de l'élément microcalorimétrique et indépendante de son utilisation; c'est donc une caractéristique absolue.

L'étude théorique ne permet de calculer de façon satisfaisante cette grandeur que lorsque les paramètres géométriques et thermiques du système détecteur sont parfaitement connus. L'étude expérimentale est toujours possible.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 63.

(2) F. M. CAMIA, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 107-108.

(3) R. ROUX, *Thèse de* 3e *cycle*, Marseille; M. SALLÉ, *Thèse* de 3e *cycle*, Marseille.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,
26, rue du* 141e *R. I. A., Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Utilisation du microcalorimètre E. Calvet pour la détermination des chaleurs et des vitesses de cristallisation.* Note (*) de MM. **Nicolas Tikhomiroff**, **Fernand Pultrini**, **Florent Heitz** et **Marcel Gilbert**, transmise par M. Georges Champetier.

Le microcalorimètre E. Calvet permet de déterminer les chaleurs de cristallisation ainsi que les vitesses moyennes et instantanées de cristallisation à partir des solutions sursaturées. La détermination des vitesses de cristallisation est effectuée après correction des thermogrammes.

A. Mode opératoire. — La solution, de concentration donnée, est introduite dans une cellule en verre qui est placée dans la douille en argent de l'élément microcalorimétrique. La solution est recouverte d'une couche d'huile de vaseline. Un cristal est suspendu au-dessus de la solution, par l'intermédiaire d'une aiguille en acier, attachée à un fil de lin dont le

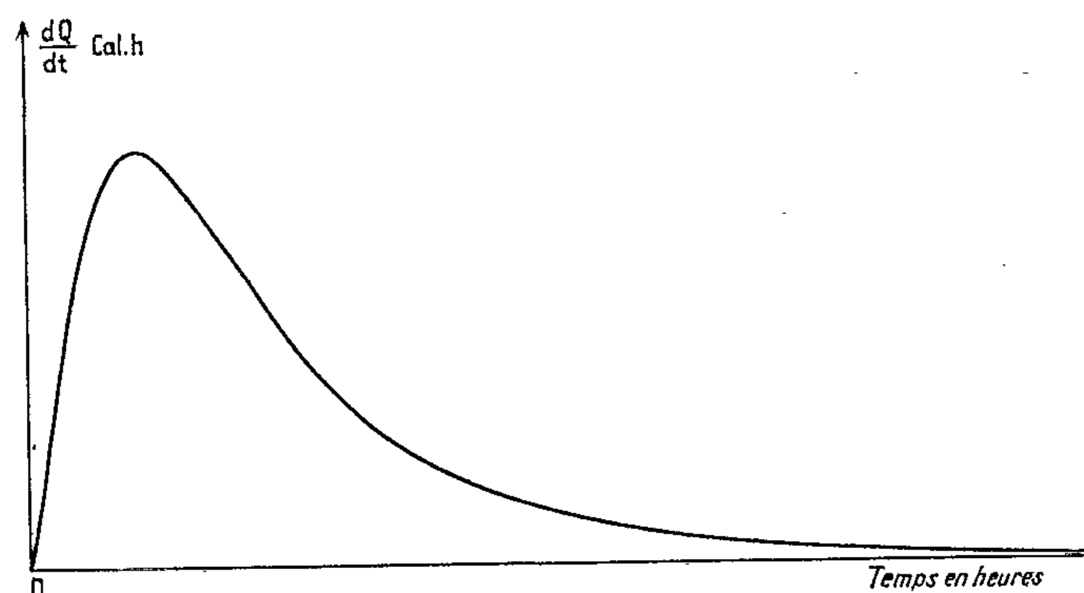


Fig. 1. — Solution sursaturée de thiosulfate de sodium.
$S_2O_3, 5H_2O$: 260 g; H_2O : 100 g.

mouvement est commandé de l'extérieur, à l'aide d'un minuscule treuil logé dans la cellule en verre. Après stabilisation du microcalorimètre, on laisse descendre lentement le cristal dans la solution et l'on enregistre.

B. Étude des thermogrammes. — La figure 1 se rapporte aux thermogrammes des solutions sursaturées de thiosulfate de sodium et la figure 2 à ceux des solutions sursaturées de saccharose.

a. Chaleur de cristallisation. — La quantité de chaleur Q_t dégagée par la cristallisation peut être calculée à partir des thermogrammes et le poids P_c du corps cristallisé par différence de poids du cristal avant et après l'expérience. Nous pouvons donc déterminer la relation $Q_t = f(P_c)$ pour diverses concentrations des solutions.

b. Vitesse de cristallisation. — Il faut, pour déterminer la vitesse de cristallisation, effectuer la correction des thermogrammes. Nous avons utilisé trois méthodes : le calcul, la correction graphique ([1]) et la méthode par simulation.

Cette dernière méthode consiste à produire au sein de la solution étudiée un effet thermique dont on connaît la puissance à l'origine et sa variation dans le temps. Cela permet de rechercher la corrélation entre la courbe enregistrée et la courbe réelle.

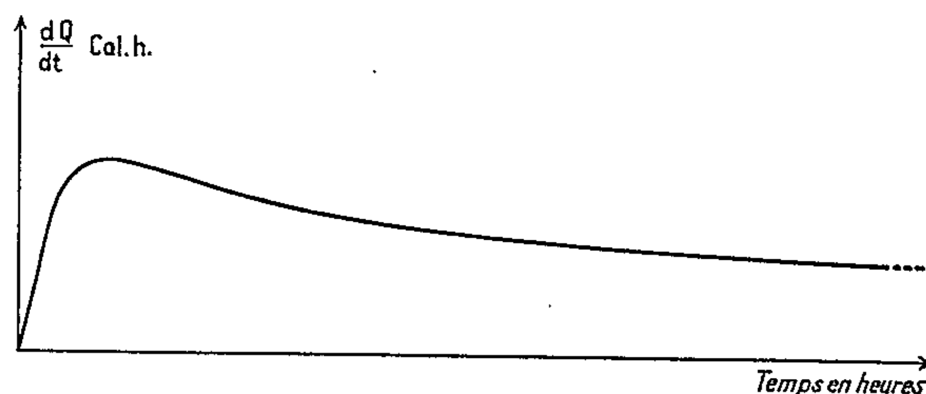


Fig. 2. — Solution aqueuse sursaturée de saccharose, $\sigma = 1{,}05$.

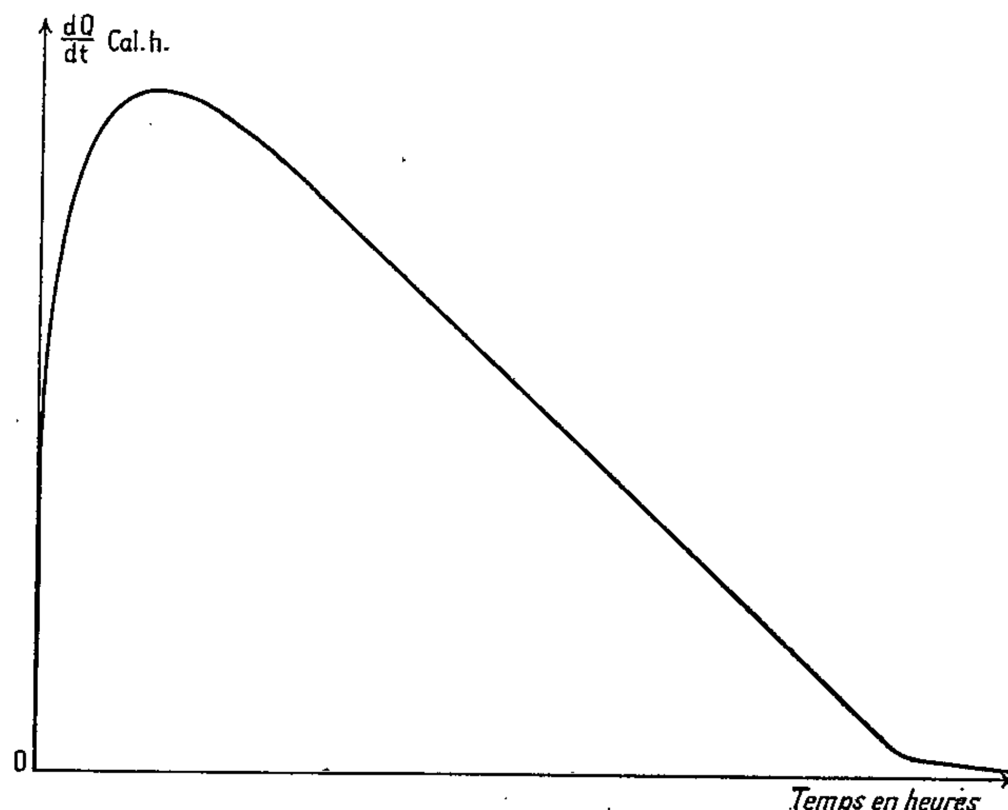


Fig. 3. — Thermogramme obtenu à partir d'une puissance décroissant linéairement.

Ainsi pour une puissance décroissant linéairement, le thermogramme enregistré (*fig.* 3) se compose d'une somme d'exponentielles jusqu'au maximum suivies, après une période de raccordement, d'une droite et d'une exponentielle qui apparaît au moment de l'arrêt de l'expérience. La courbe enregistrée après le maximum représente le phénomène réel décalé de la constante de temps du calorimètre. La figure 4 représente les thermogrammes que nous avons obtenus après correction. A partir des thermogrammes corrigés il est possible :

1° en connaissant la chaleur de cristallisation, de calculer par intégration du thermogramme, entre deux points, le poids de soluté qui a cristallisé et d'en déduire la concentration de la solution à un moment donné;

2° de calculer la vitesse moyenne V_{σ_1,σ_2} de cristallisation entre deux sursaturations. En effet, si nous appelons Q_c la chaleur de cristallisation et si la quantité de chaleur dégagée est Q_t, nous pouvons calculer le poids de soluté qui a cristallisé $M = Q_t/Q_c$. Connaissant la surface du cristal (S en mm²) et la durée t en secondes de la cristallisation, on en déduit la vitesse moyenne entre les sursaturations σ_1 et σ_2 : $\overline{V}_{\sigma_1,\sigma_2} = m/(st)$ (mg/mm².s) ([2]);

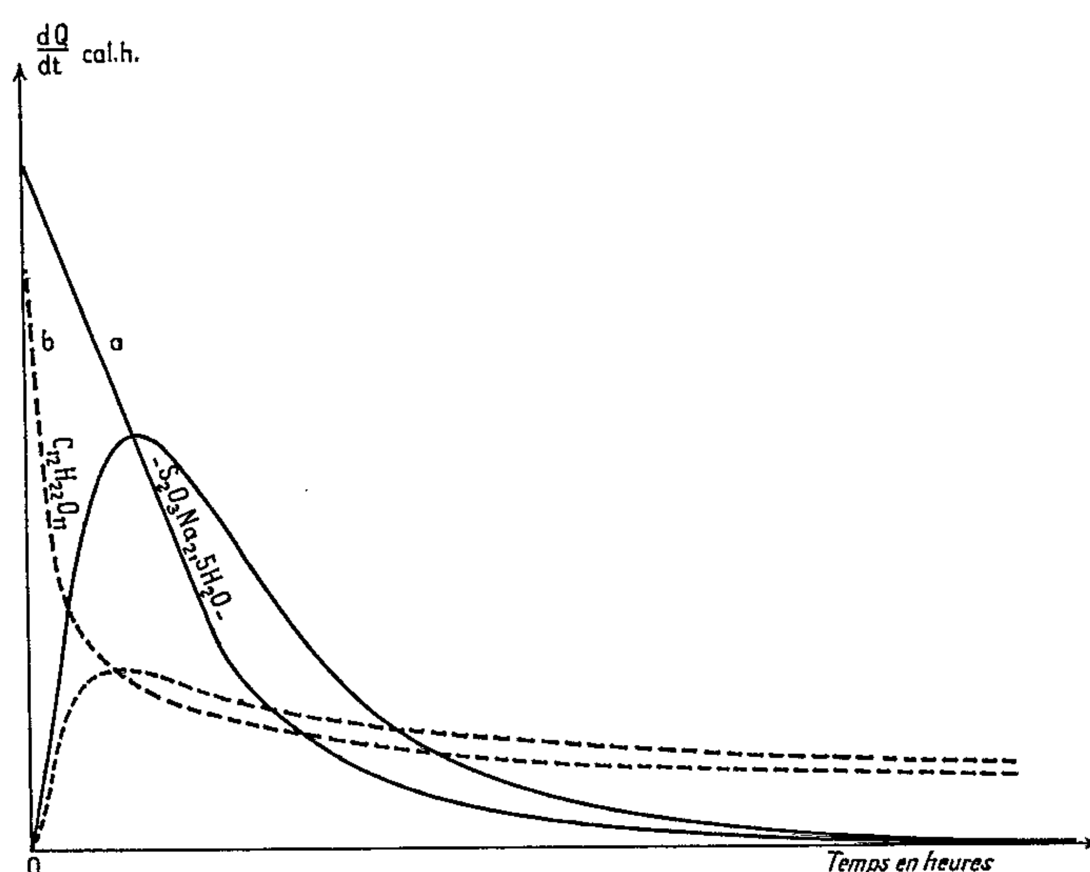


Fig. 4. — Thermogramme de cristallisation corrigé.

a. Solution de $S_2O_2Na_2$, $5H_2O$ (———).
b. Solution de saccharose (-----).

3° de calculer les vitesses instantanées de cristallisation. Les thermogrammes sont, en effet, tracés dans un système d'axes dont les ordonnées représentent dQ/dt (cal/s), soit la vitesse de cristallisation. Du moment que la surface du cristal est connue, il est possible de calculer la vitesse instantanée de cristallisation. Il faut cependant tenir compte de l'accroissement de la surface du cristal en divisant la valeur calculée par le facteur $(S_0 + \Delta S)/S_0$, où S_0, surface initiale du cristal et ΔS, augmentation de la surface, au cours de la cristallisation, qu'on détermine à partir des thermogrammes.

C. Résultats obtenus. — Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

a. Chaleurs de cristallisation. — Nous avons déterminé les chaleurs de cristallisation du thiosulfate de sodium ($S_2O_3Na_2$, 5 H_2O) à 27°C, à partir des solutions ayant des concentrations de 270, 260, 250 et 240 g de thio-

sulfate de sodium pour 100 g d'eau; ainsi que les chaleurs de cristallisation, également à 27°C, du saccharose à partir des solutions sursaturées ayant des concentrations égales à 1,05, 1,1, 1,15, 1,3, 1,5 et 1,7. Les points représentant $Q_t = f(P_c)$ se placent dans les deux cas, sur une droite (*fig.* 5).

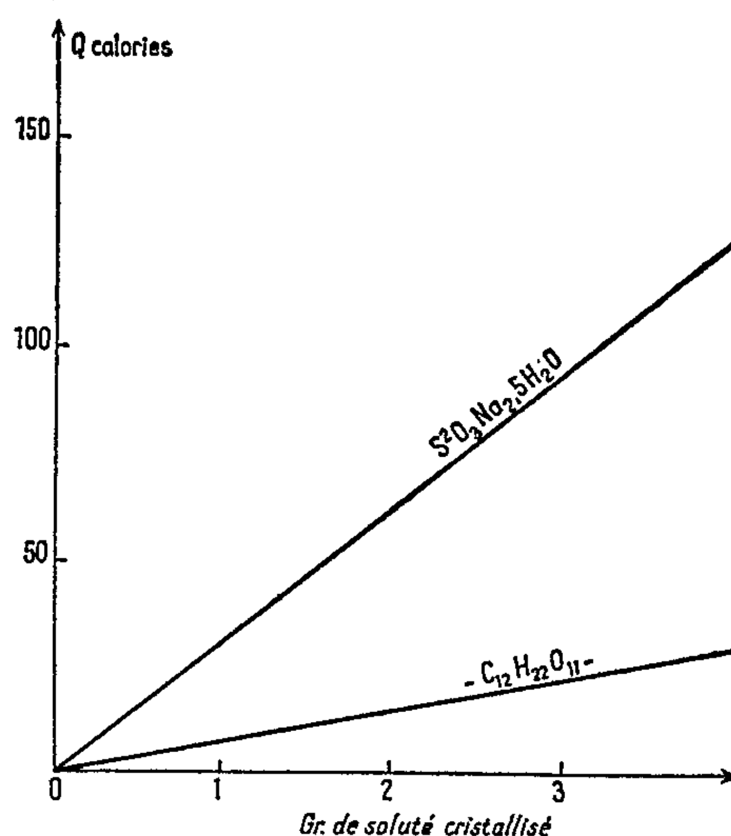


Fig. 5. — Chaleurs de cristallisation.

Les chaleurs de cristallisation semblent être indépendantes de la concentration. Nous les avons trouvées égales à $30,7 \pm 1,5$ cal/g pour le thiosulfate de sodium et $7,12 \pm 0,3$ cal/g pour le saccharose.

b. Vitesse de cristallisation. — Elle est maximale au début de la cristallisation. Elle décroît ensuite suivant une loi qui paraît linéaire au début et qui devient exponentielle après le maximum de la courbe enregistrée.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. phys.*, 1958, p. 818.

(2) Cette moyenne peut, d'ailleurs s'obtenir directement sans correction des courbes.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e.*)

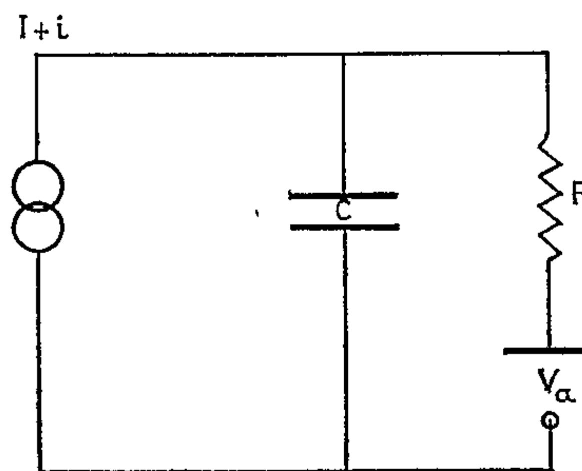
ACOUSTIQUE. — *Mesure thermique de la puissance ultrasonore transmise par un quartz.* Note (*) de MM. **Norbert Segard**, **Jean Pouliquen**, **Gaston Vandecandelaere** et **Léon Carrez**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

En vue de déterminer le rendement acoustique d'un quartz émetteur d'ultrasons, nous proposons une méthode précise de mesure de la puissance acoustique émise par le quartz. Nous mesurons cette énergie acoustique dégradée en chaleur, par comparaison à une énergie connue produite par effet Joule.

Une Note précédente ([1]) a présenté une méthode de mesure de la puissance électrique transmise à un quartz émetteur d'ultrasons. C'était la première donnée nécessaire pour déterminer le rendement acoustique d'un quartz. La seconde est celle de la puissance ultrasonore produite par le quartz dans le milieu ultrasonné et ce sera l'objet de cette seconde Note. Pour cela on dispose effectivement de plusieurs méthodes ([2]) : pression de radiation, pression instantanée en chaque point du champ ultrasonore, méthode thermique, etc. Nous avons retenu ici cette dernière comme étant la plus sûre, puisqu'elle fait intervenir le moins de phénomènes secondaires.

Le principe en consiste à dégrader l'énergie ultrasonore en chaleur et à mesurer l'énergie thermique produite. Cependant la réalisation en est compliquée par le fait que le vase ne peut être calorifugé et que, par conséquent, des échanges thermiques ont lieu avec le milieu ambiant.

Analogie électrique. — Pour notre commodité personnelle, nous avons préféré raisonner sur des circuits électriques en utilisant l'analogie classique. Le système est alors comparable à un condensateur (masse en eau de l'ensemble) shunté par une résistance (échanges thermiques avec les milieux ambiants) en série avec une source de tension V_a(le potentiel V_a représentant la température ambiante). Un courant constant $I + i$ circule



dans l'ensemble conformément à la figure, I et i représentant les puissances P et p dues respectivement à la puissance ultrasonore dégradée en chaleur et à la puissance mécanique d'agitation du milieu.

Dans ces conditions, la tension V aux bornes de C qui représente la température du milieu où l'énergie ultrasonore est dégradée varie expo-

nentiellement en fonction du temps selon la formule

$$V = [V_a - V_0 + R(I + i)]\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) + V_0,$$

avec V_0 valeur initiale de V.

Si à un instant t, I devient brutalement nul — on cesse de produire des ultrasons — la courbe représentant V en fonction du temps change de pente : cette pente passe d'une valeur P_1 (pour $t - \Delta t$) à une valeur P_2 (pour $t + \Delta t$). L'étude mathématique du système montre que $P_1 - P_2 = I/C$ quels que soient t, R, V_a, V_0.

Méthode de mesure. — On enregistre la température du milieu ultrasonné absorbant. Pendant une certaine durée une puissance ultrasonore constante est émise (tension aux bornes du quartz constante), puis elle est annulée. La courbe représentant la température dans le milieu ultrasonné en fonction du temps présente un point anguleux à l'instant de ce changement de régime. La différence des pentes en ce point est proportionnelle à la puissance émise et inversement proportionnelle à la capacité calorifique du système. Pour éviter de mesurer cette dernière, ce qui serait fort délicat, on recommence les mêmes mesures en remplaçant la puissance thermique d'origine ultrasonore par une puissance connue dégagée par une résistance chauffante.

Quelques problèmes techniques. — La mesure de la température est faite par une thermistance placée dans un pont suivi d'un amplificateur « continu ». En calorifugeant convenablement cet amplificateur, on en rend la dérive négligeable pendant le temps de la mesure. On atteint dans ces conditions, pour des mesures relatives, une précision de l'ordre de 0,02°C.

— Si le quartz n'a pas un rendement acoustique de 100 %, une partie de l'énergie électrique est dégradée en chaleur sans passer par l'intermédiaire des ultrasons. En conséquence, le vase laboratoire comporte deux sources de chaleur d'origine différente qu'il faut séparer. C'est pourquoi notre vase laboratoire comporte trois cellules, séparées par des feuilles de cellophane.

La première, qui est en contact avec le quartz, comporte de l'eau dégazée et salée; elle constitue le retour de masse du quartz et délimite la source de chaleur parasite, si l'on admet que les pertes par absorption dans quelques centimètres d'eau pure sont négligeables. Cette approximation d'autre part, sera d'autant meilleure que le taux d'ondes stationnaires dans cette première cellule sera plus faible.

La cellule médiane contient de l'eau pure et dégazée, dont la température est maintenue constante par une régulation (± 0,03°C).

La cellule supérieure contient l'absorbant, la résistance chauffante, l'agitateur et la thermistance de mesure. Tous ces éléments doivent être inamovibles durant une mesure pour ne pas modifier la capacité calorifique.

Cette disposition réalise une séparation satisfaisante des deux sources de chaleur.

— Il est indispensable, comme nous l'avons fait remarquer, qu'il n'y ait point d'ondes stationnaires dans les deux premières cellules. Pour atteindre cette fin, nous avons dû choisir la matière constituant les parois de séparation et l'absorbant de la dernière cellule. La présence d'ondes stationnaires dans la première région était observable par la visualisation des plans d'ondes, à travers deux lucarnes diamétralement opposées et parallèles. Les conditions de propagation de l'onde ultrasonore étant comparables dans les deux premières enceintes, nous avons admis que l'absence d'ondes stationnaires dans la première entraînait aussi l'absence d'ondes stationnaires dans la seconde.

Cette vérification nous a permis de constater que des parois en cellophane étaient bien meilleures que des membranes de matières plastiques.

— L'absorbant doit être réparti d'une façon aussi homogène que possible dans la partie supérieure de façon que la température soit bien uniforme. De plus, il ne doit pas provoquer d'ondes stationnaires dans les autres cellules. Nous avons essayé successivement, en suspension dans l'eau, de la sciure de bois, des copeaux de bois et de plexiglass, du kaolin et de la poussière de caoutchouc. C'est ce dernier matériau qui a donné les meilleurs résultats; c'était le seul qui permît de faire disparaître toute trace d'ondes stationnaires.

Résultats et critiques. — La validité de cette méthode est basée sur le fait que l'élévation de température est identique, quelle que soit l'origine de l'énergie thermique apportée (absorption des ultrasons ou effet Joule) pourvu que cette énergie soit la même. Cela nous l'avons vérifié, en observant que les résultats étaient indépendants de la position et de la forme de l'élément chauffant.

— Les calculs montrent que la différence des pentes p_1 et p_2 est proportionnelle à la puissance thermique, quelle que soit la température ambiante. Des résultats expérimentaux le vérifient à mieux de 2 % près : incertitude qui correspond d'ailleurs à celle des appareils de mesure.

En conclusion, il faut ajouter que si cette méthode de mesure semble satisfaisante et reproductible, elle nécessite un aménagement du vase laboratoire, des accessoires électroniques (mesure des températures, stabilisation de la température de la cellule médiane) et beaucoup de soin dans la réalisation de l'absorbant.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) N. SEGARD, J. POULIQUEN et G. VANDECANDELAERE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1027.

(2) DOGNON, *Les ultrasons et leurs applications*, 1953; HENRY, *Ultrasonic output Power measurement in liquids* (*Proc. of the National Electronics Conference*, 12); EPSTEIN ANDERSEN, HORDEN, *The Power output of a Piezoelectric quartz cristal* (*J. A. S. A.*, 19, n° 1, 1947).

(*Faculté libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I. S. E. N.*)

MAGNÉTISME. — *L'aimantation des couches minces de cobalt déposées par électrolyse sur platine.* Note (*) de MM. **Stefan Procopiu**, **Ioan Viscrian** et **Constantin Naum**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de l'influence du laminage superficiel et du recuit du support de platine sur l'aimantation et sur le champ coercitif des couches de cobalt déposées électrolytiquement.

Tyndall [1] a montré que la nature du support influence les propriétés magnétiques des couches de fer. De même, T. Limura et coll. [[2], [3]], S. Tomita [4], A. Kolk et H. White [5] ont montré que la nature du support et sa structure influencent les propriétés magnétiques des couches de permalloy 80.

Dans la présente Note nous présentons nos recherches sur l'influence du laminage superficiel et du recuit du support sur les couches électrolytiques de cobalt déposées sur platine.

On a déposé des couches minces de cobalt, en épaisseur de 1 μ, sur des fils de platine d'un diamètre de 0,5 mm, en utilisant un bain électrolytique ayant la composition : $SO_4Co + 7H_2O$ (140 g), H_3BO_3 (30 g), eau bidistillée, pH 3,2 et la densité de courant 0,017 A/cm^2.

La méthode de mesure est celle de l'induction en champ magnétique alternatif de 50 Hz avec oscillographe cathodique [6].

Les fils de platine ont été laminés superficiellement et polis en direction longitudinale avec de la poudre fine de carborundum. Une partie de ces fils ont été recuits à diverses températures à l'aide d'un four électrique. Les couches de cobalt ont été déposées à la température du bain, à 10 et 20°C.

Résultats des mesures. — Les couches de cobalt déposées sur le support superficiellement laminé et finement poli, support d'une grande rigidité, ont un cycle d'hystérésis plus rectangulaire avec un champ coercitif relativement petit (*fig.* 1 *a*). A mesure que la température de recuit du support augmente, le champ coercitif augmente aussi et la forme rectangulaire de la courbe d'hystérésis s'atténue à cause de la diminution de la rémanence. De même, diminue aussi l'intensité d'aimantation maximale. Avec un tel fil-support des cristallites relativement grands apparaissent sur la surface, mis en évidence facilement par un diagramme Debye-Scherrer. Dans la figure 1 *b* est représentée la courbe d'hystérésis dans le cas où le support a été recuit préalablement à 1200°C. La température du bain électrolytique pendant le dépôt a été de 10°C, tant pour le cas représenté dans la figure 1 *a* que pour celui représenté dans la figure 1 *b*.

A des températures plus élevées du bain électrolytique, le champ coercitif augmente sensiblement tandis que le caractère rectangulaire diminue encore. Dans la figure 1 *c* est présentée la courbe d'hystérésis pour la couche de cobalt à la température du bain de 20°C, dans le cas d'un support laminé superficiellement.

Un champ magnétisant de valeur maximale égale à 220 Oe suffit pour saturer l'aimantation presque complètement ($4\pi J_{max} = 15\,000$ gauss). Si l'on augmente le champ magnétique, l'aimantation maximale n'augmente plus.

Ce fait concorde avec les expériences de E. P. Tyndall et W. W. Wertzbangher [7].

Lorsque l'épaisseur des couches est un peu inférieure à 1 μ, on n'observe pas d'effet d'épaisseur sur le champ coercitif.

Lorsque les échantillons sont soumis à une traction, l'aimantation et le champ coercitif diminuent, ce qui dénote que les couches sont magnétostrictivement négatives.

Traitement du support.	Laminé superficiellement.		Recuit à la température de 600-900°.		Recuit à la température de 1 200-1 400°.	
Température du bain électrolytique......	10°C.	20°C.	10°C.	20°C.	10°C.	20°C.
H_c (Oe)	13-15	35	26	44	30	52
$4\pi \mathcal{J}_r$ (gauss)...	13 000	11 000	11 000	9 000	10 000	9 000
$4\pi \mathcal{J}_m$ (gauss)...	15 000	14 000	14 000	13 000	13 000	13 000
$\frac{\mathcal{J}_r}{\mathcal{J}_s}$.............	0,86	0,78	0,78	0,70	0,77	0,70
$4\pi\chi_{diff.\,max}$......	6 500	3 500	1 500	900	1 000	600

Le potentiel de dépôt est bien plus petit que celui de l'hydrogène et par conséquent l'hydrogène ne peut pas être présent dans les échantillons.

Les mesures sont reproductibles si l'on conserve les mêmes conditions de recuit et de refroidissement ultérieur. De même, après avoir dissous la couche à l'aide de l'acide azotique, il est nécessaire qu'on chauffe le support de platine pendant plusieurs heures à une température d'environ 200°C pour éliminer l'hydrogène absorbé pendant l'attaque de l'acide.

Interprétation des résultats. — Les couches que nous avons obtenues sont magnétostrictivement négatives. Sous une traction longitudinale l'aimantation diminue, de même que le champ coercitif. Sous champ magnétique ces couches tendent à se contracter, mais le support rigide s'oppose à la contraction et il en résulte que dans des champs élevés, les couches sont sous tension. L'aimantation à saturation de ces couches est inférieure à celle du cobalt massif.

A la suite du laminage superficiel une texture apparaît sur la surface du support. L'arrangement des cristallites en direction longitudinale favorise, au moment du dépôt, l'orientation des cristallites de cobalt de la couche.

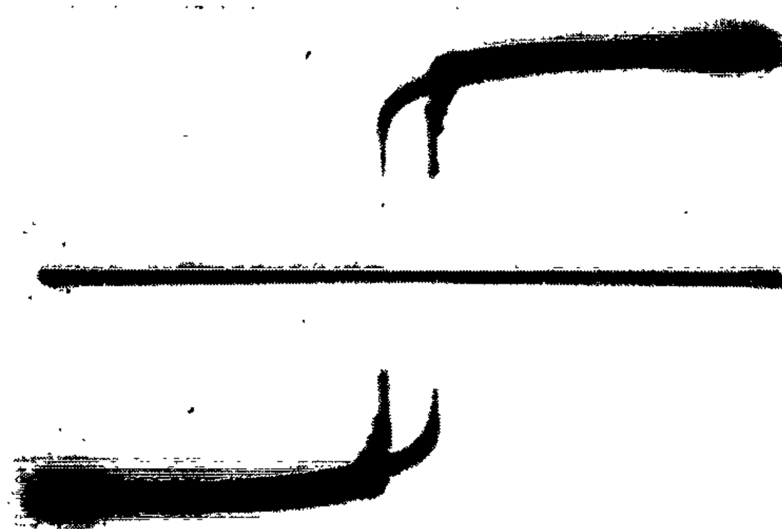


Fig. 1 *a*.

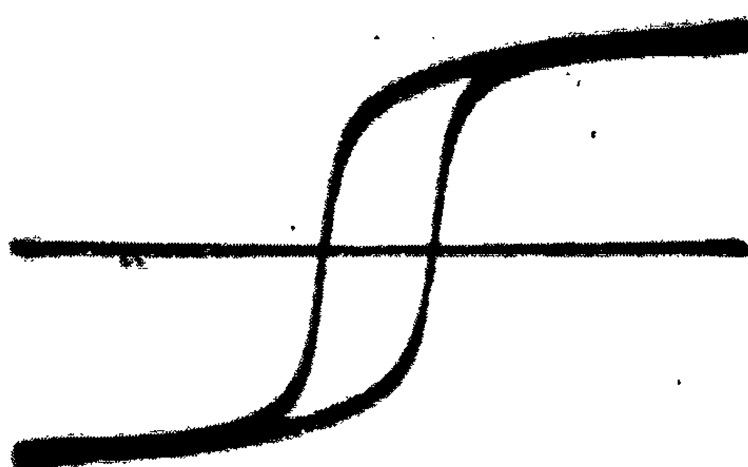


Fig. 1 *b*.

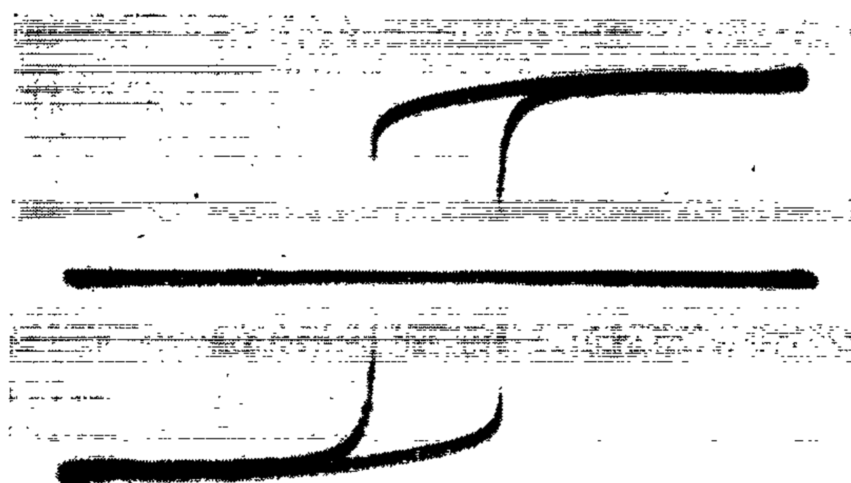


Fig. 1 *c*.

Nous avons montré que pour les couches déposées sur un support superficiellement laminé, on obtient la saturation pour des champs relativement petits tandis que le champ coercitif a une valeur petite. Comme le cobalt a deux directions principales d'aimantation, un axe de facile aimantation [0001] et un axe de difficile aimantation [1010] ([8]), cela signifie que

dans le cas des couches de cobalt déposées sur support laminé, l'axe des cristallites [0001] est situé avec plus de probabilité dans la direction du laminage.

Dans le cas du support recuit, la texture du support disparaît et de grands cristallites apparaissent sur lesquels se déposent des cristallites de cobalt dont les axes sont orientés avec une seule direction préférentielle.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) E. P. TYNDALL, *Phys. Rev.*, 30, 1927, p. 681.

(2) T. LIMURA, S. SEKIGUCHI et M. SASAKI, *J. Jap. Inst. Metals*, 26, n° 6, 1962, p. 396.

(3) T. LIMURA, S. SEKIGUCHI et M. SASAKI, *Trans. Jap. Inst. Metals*, 4, n° 1, 1963, p. 39.

(4) S. TOMITA, *J. Jap. Inst. Metals*, 27, n° 3, 1963, p. 122.

(5) A. KOLK et H. WHITE, *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, 110, n° 2, 1963, part I, p. 98.

(6) M. A. COLOMBANI, *Propriétés magnétiques des lames métalliques minces*, Gauthier-Villars, Paris, 1954, p. 43.

(7) E. P. TYNDALL et W. W. WERTZBANGHER, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 292.

(8) G. KAYA, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 17, 1928, p. 1157.

(*Laboratoire de ferromagnétisme, Section de Recherches physiques, Jassy, Roumanie.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Résultats obtenus avec un nouveau type d'accélérateur linéaire, autofocalisé, pour ions lourds.* Note (*) de M. **Daniel Boussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]) qu'il était possible d'assurer simultanément l'accélération et la focalisation des particules dans les accélérateurs linéaires à tubes de glissement. On peut, par exemple, utiliser une structure comportant des tubes de glissement prolongés par des « doigts » qui donnent, au niveau des coupures une répartition de champ à symétrie quadrupolaire. Le calcul montre ([1]) que pour une telle géométrie les stabilités axiale et radiale du faisceau sont effectivement

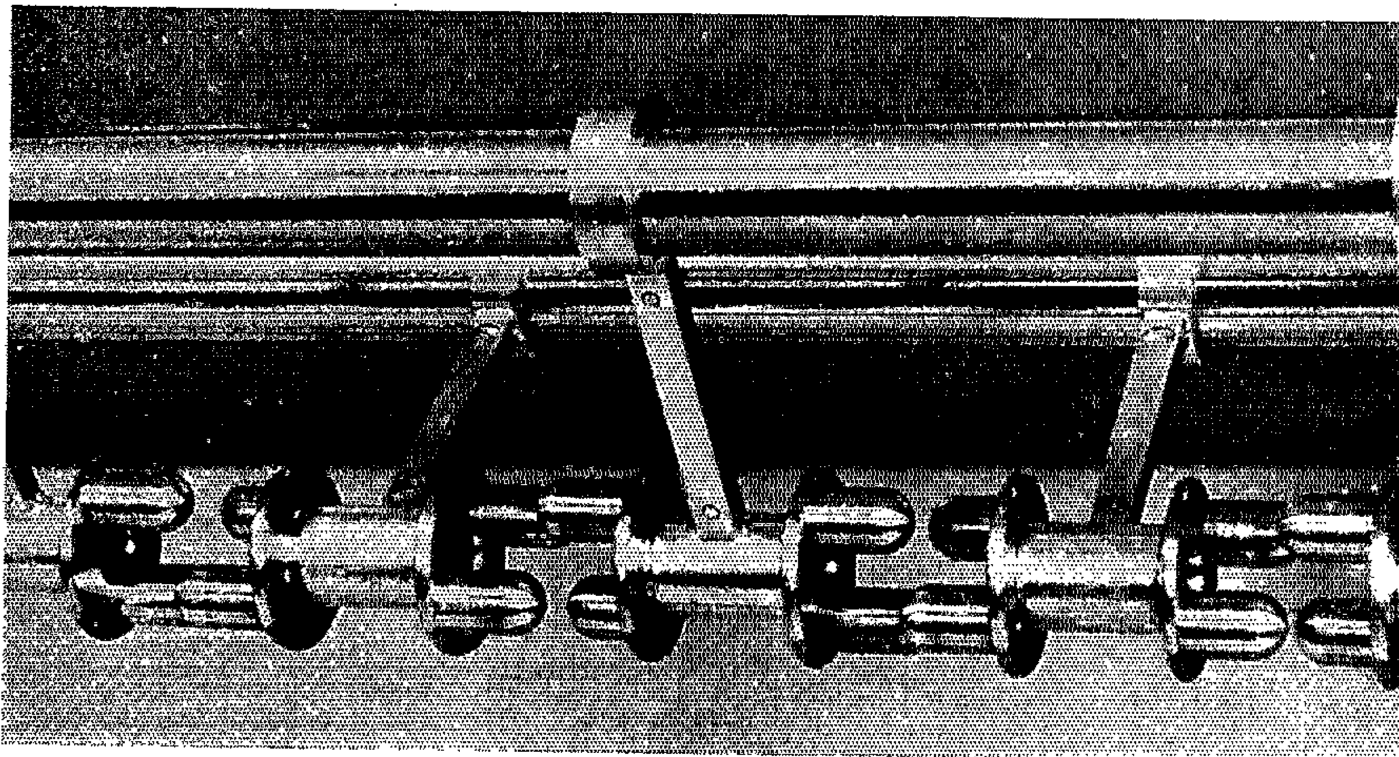


Fig. 1.

assurées. On peut donc espérer réaliser un accélérateur dont le rendement en courant (rapport du courant de sortie I_s, au courant injecté I_i) soit nettement plus élevé que pour une machine classique, généralement focalisée par grilles.

Nous avons construit un accélérateur prototype d'énergie relativement basse (200 keV) pour expérimenter ce nouveau type de focalisation.

Description de l'accélérateur. — La structure utilisée est du type Sloan-Lawrence bifilaire symétrique. Les dimensions des tubes de glissement, dont les longueurs et les positions sont réglables, ont été déterminées par une nouvelle méthode, extrapolation de la classique méthode des perturbations, et qui a été exposée précédemment ([2]).

La photographie de la figure 1 représente une partie de la structure, montrant la disposition mécanique des tubes de glissement et de leurs

supports. Les caractéristiques essentielles de l'accélérateur sont réunies dans le tableau suivant :

Fréquence : 20 MHz;

Nombre de tubes de glissement : 21;

Longueur du premier tube : L = 23,08 mm;

Longueur du dernier tube : L = 80,67 mm;

Longueur totale de la structure : 1,15 m;

Diamètre intérieur des tubes de glissement : 10 mm;

Diamètre des doigts : 10 mm;

Diamètre de la pupille d'injection : 6 mm;

Rapports : $g/L = 0,25$, $g/h = 2$ [g, h et L ont été définis précédemment (1)].

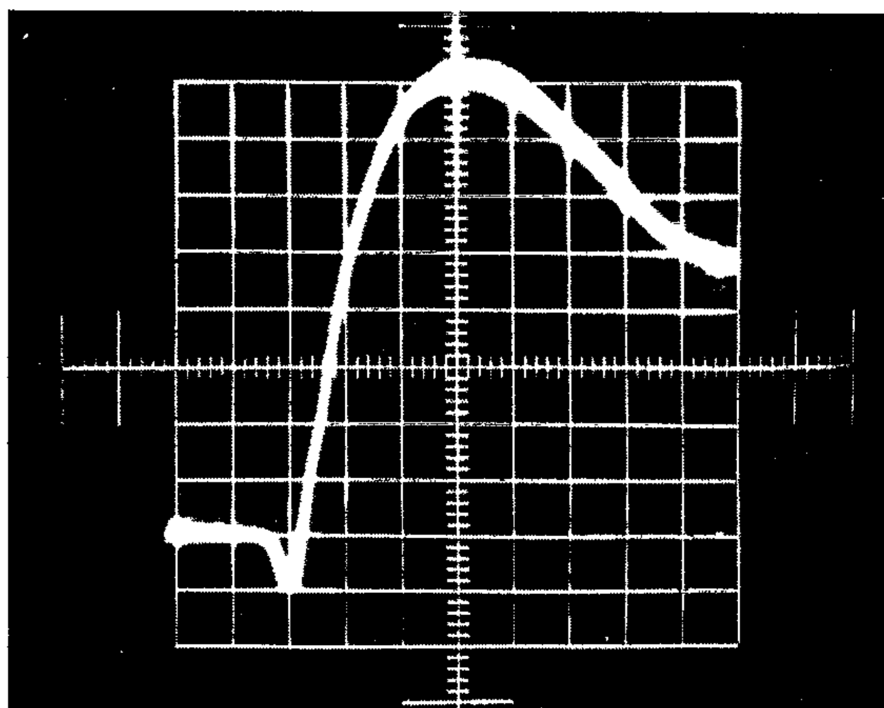


Fig. 2.

L'appareillage associé (source d'ions, oscillateur H. F., spectrographe) a été calculé pour permettre l'accélération et la détection des ions He^+. Un des avantages de ce choix est que la source ne fournit pratiquement qu'un seul type d'ion (puisque l'hélium est monoatomique), ce qui évite l'emploi d'un séparateur à l'entrée de l'accélérateur. Les conditions de fonctionnement sont alors les suivantes :

Énergie d'injection : 14 keV;

Énergie de sortie : 200 keV;

Tension H. F. dans les coupures : 7,7 à 11 kV pour une phase synchrone $\Phi_0 = 30°$;

Puissance H. F. : 800 W environ (régime continu).

La source d'ions est un duoplasmatron classique fonctionnant à l'hélium et la focalisation du faisceau sur la pupille d'entrée est assurée au moyen d'une lentille électrostatique à trois électrodes. Compte tenu du petit diamètre de la pupille d'injection (6 mm) et des tensions d'extraction

relativement faibles, le courant injecté est de l'ordre de quelques centaines de microampères. La mesure des courants d'entrée et de sortie de l'accélérateur nécessite les précautions habituelles pour éliminer les électrons secondaires. Un volet mobile, convenablement polarisé pour piéger les électrons secondaires obture l'entrée de l'accélérateur, au niveau de la première coupure, et permet la mesure du courant injecté. L'intensité de sortie est mesurée de la même manière; le collecteur d'ions peut également être escamoté pour permettre au faisceau d'atteindre un analyseur d'énergie de type électrostatique décrit dans une Note précédente ([3]).

Mesures. — Nous avons cherché à comparer les rendements en courant de cet accélérateur et d'une structure à tubes dénuée de tout dispositif de focalisation. Pour cela, une structure Sloan-Lawrence de type classique

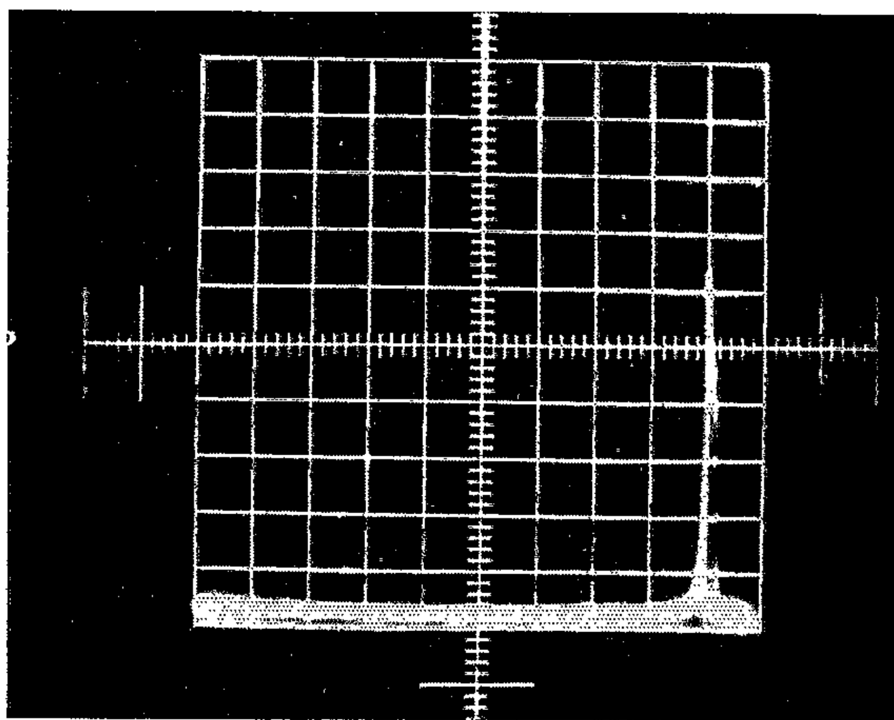


Fig. 3.

(tubes de glissement cylindriques à extrémités planes) a été réalisée. Les caractéristiques de cette structure (énergies d'injection, de sortie, nombre de tubes, diamètre des tubes et de la pupille d'injection, etc.) sont identiques à celles indiquées plus haut. Dans ces conditions, le rendement en courant ne dépasse jamais 1 à 2 %. Remarquons au passage que, dans une machine focalisée par grilles, le rendement n'atteint qu'exceptionnellement des valeurs supérieures à 5 % ([4]), ce qui montre bien l'efficacité toute relative de ce système de focalisation.

Au contraire, on obtient sans difficulté, avec la structure « à doigts » étudiée ici des rendements de 18 à 20 %. Les paramètres d'injection ne sont pas du tout critiques, contrairement au système classique.

Dans un accélérateur linéaire, la phrase synchrone Φ_0 a une grande influence sur le rendement. Il est donc intéressant d'effectuer une mesure dynamique du courant de sortie en modulant Φ_0, ou ce qui revient au même, en balayant la haute tension de l'oscillateur de puissance. L'oscillo-

gramme de la figure 2 représente la variation de I_s en fonction de Φ_0. On voit que I_s passe par un maximum ce qui s'explique aisément : pour $\Phi_0 = 0$, la défocalisation H. F. est faible, mais le groupement en phase est inexistant; l'inverse se produit pour des valeurs élevées de Φ_0. Le courant I_s passe donc par un maximum pour une valeur intermédiaire de Φ_0.

Dans le cas de la figure 2, le rendement maximal est de 20 % ($I_i = 200\ \mu$A, 1 carreau = 5 μA); le petit pic négatif observé au voisinage de la phase synchrone nulle correspond à des électrons secondaires émis par le dernier tube de glissement.

Nous nous sommes assuré que le faisceau est bien totalement accéléré en observant la forme du spectre d'énergie des ions à la sortie de l'accélérateur (*fig.* 3). Une seule raie correspondant à l'énergie de 200 keV y est présente. A titre de contrôle nous avons également mesuré la puissance du faisceau éjecté par une méthode de pyrométrie optique. Compte tenu de la précision assez faible de ce type de mesures (de l'ordre de 20 %), la concordance avec les résultats précédents est très satisfaisante.

On considère généralement que l'acceptance de phase d'un accélérateur linéaire est de l'ordre de 90°, ce qui correspond à un rendement théorique maximal de 25 %. Cette estimation montre que le rendement de l'accélérateur autofocalisé (20 %) est limité principalement par l'acceptance de phase et non plus par le système de focalisation, d'où l'intérêt d'un dispositif de groupement préalable. Le rassembleur que nous avons construit consiste en un simple tube de glissement dont les extrémités sont munies de grilles pour que le champ H. F. dans les deux coupures soit aussi uniforme que possible (mouvement radial non perturbé). Il est situé à 30 cm de l'entrée de l'accélérateur et est alimenté par une tension d'amplitude et de phase réglables par rapport à la tension accélératrice principale. Dans ces conditions, nous avons obtenu *des rendements supérieurs à* 50 % *pour l'ensemble rassembleur-accélérateur.* Comme le rendement propre du rassembleur ne dépasse guère 80 %, à cause de son effet défocalisant, on voit que les performances propres de l'accélérateur en ce qui concerne la transmission du faisceau sont extrêmement intéressantes.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) BOUSSARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4937.
(2) BOUSSARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5375.
(3) BOUSSARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 96.
(4) NASSIBIAN et coll., *Rev. Sc. Instr.*, 32, n° 12, 1961, p. 1316.
(5) TEPLYAKOV, *Instruments and Experimental Techniques*, n° 6, 1964, p. 1162.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'étude d'un alternateur à bobinage inducteur supraconducteur.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Claude**, présentée par M. René Lucas.

L'utilisation des supraconducteurs dans la réalisation des alternateurs permet de réduire leurs pertes et de diviser leur volume spécifique d'un facteur appréciable.

Introduction. — Si l'on observe l'évolution des alternateurs classiques on s'aperçoit que leur puissance unitaire a augmenté très rapidement au cours des 15 dernières années. De 50 MW en 1946, les gros turboalternateurs sont passés à 500 MW en 1960 et cette augmentation correspond aux besoins croissants d'énergie électrique. On constate actuellement que la consommation annuelle d'électricité augmente au rythme du doublement tous les 10 ans, aussi est-il du plus grand intérêt de réaliser des alternateurs de plus en plus puissants.

Quels sont les principaux paramètres dont dépend cette puissance P?

Nous savons que P est de la forme $P = k(f/p)\,D^2LAB$, où k est une constante, f la fréquence, p le nombre de paires de pôles, D le diamètre utile de l'induit, L la longueur d'induit, A la densité de courant par unité de longueur périphérique d'induit et B l'induction dans l'entrefer. Si l'on prend p égal à 1 la fréquence f, fixée à 50 Hz, impose une vitesse de 3 000 t/mn. Le produit D^2L caractérise en partie l'encombrement de la machine. C'est le volume utile.

A vitesse constante pour obtenir une augmentation de puissance il faut donc gagner sur les trois facteurs D^2L, A et B.

Le gain d'un facteur 10 (de 50 à 500 MW) a été obtenu par les facteurs 4 sur D^2L, 2,1 sur A et 1,2 sur B l'induction.

Quelles sont encore les possibilités actuelles d'amélioration?

On est limité pour augmenter l'induction B par la saturation du fer et l'on ne peut accroître A à cause des pertes Joule qu'il faudrait évacuer. Il ne reste que le volume qui puisse être augmenté d'un facteur appréciable mais les gros alternateurs commencent déjà à atteindre des dimensions gênantes du point de vue équilibrage mécanique, manutention et encombrement. Il semble donc qu'avec les techniques traditionnelles on ne puisse guère augmenter beaucoup la puissance.

D'autre part, la valeur absolue des pertes n'étant pas négligeable aux grandes puissances, il serait avantageux de pouvoir la réduire. C'est pourquoi la découverte des supraconducteurs nous offre d'intéressantes possibilités dans l'évolution des alternateurs.

Avantages apportés par les supraconducteurs. — Voici en effet les avantages possibles offerts par la supraconductivité :

Le circuit inducteur fonctionnant en courant continu peut être bobiné en fil *supraconducteur* et même fermé sur lui-même. On aura ainsi un champ permanent sans alimentation extérieure et sans aucune perte Joule.

On peut envisager également la possibilité de réduction des pertes joules dans *l'induit supraconducteur* mais on ne connaît pas encore suffisamment le comportement des fils supraconducteurs en courant alternatif pour donner des ordres de grandeur.

D'autre part, les grandes densités de courant continu de l'ordre de 10^5 A/cm^2 admissibles dans les fils supraconducteurs sans effet joule permettent de concevoir une machine *absolument sans fer*, ce qui conduirait à la suppression des pertes fer et permettrait d'atteindre des inductions bien supérieures à 25 000 gauss jusqu'aux limites imposées par les propriétés des fils supraconducteurs. (Actuellement on réalise des bobines fournissant 70 000 gauss dans des volumes de l'ordre du décimètre cube et 100 000 gauss dans 1 cm^3.)

Enfin remarquons que les fortes densités de courant supportées par les fils supraconducteurs, la suppression du circuit magnétique et l'augmentation de l'induction conduisent à la diminution du volume spécifique.

L'emploi des supraconducteurs permettrait donc d'obtenir une réduction des pertes et une plus grande puissance à encombrement égal.

Quel type d'alternateur supraconducteur choisir. — A partir de ces avantages offerts par l'utilisation des supraconducteurs il est possible de concevoir divers types d'alternateurs, avec ou sans fer, à faible champ ou à fort champ à bobinage inducteur ou induit ou les deux supraconducteurs. En ce qui nous concerne, nous avons choisi d'étudier un alternateur sans fer dont seul l'inducteur serait supraconducteur produisant une induction de l'ordre de 100 000 gauss, l'induit étant normal et réalisé en cuivre. Ce type d'alternateur nous a paru offrir le plus d'avantages sans trop de difficultés théoriques et techniques.

Étude théorique comparée entre un alternateur classique et le type d'alternateur supraconducteur choisi, tous deux ayant le même diamètre D d'induit. — *Comparaison des puissances.* — Pour une même vitesse et le même diamètre d'induit les caractéristiques L et A de l'induit seront les mêmes, donc les puissances seront dans le rapport des inductions.

Pour les alternateurs classiques l'induction admissible augmente en fonction du diamètre et tend vers 25 000 gauss.

Par contre, dans l'alternateur supraconducteur on peut envisager à l'heure actuelle une induction allant jusqu'à 70 000 gauss et dans un proche avenir 100 000 gauss.

Pour un même diamètre d'induit la puissance d'un alternateur supraconducteur peut donc atteindre 4 à 10 fois celle d'un alternateur classique.

Comparaison des volumes. — Pour simplifier le présent exposé nous prendrons un exemple :

Soit un alternateur classique de 30 cm de diamètre utile.

Il faut compter une induction dans l'entrefer de 7 000 gauss, un nombre d'ampères par centimètre de 220 $A.cm^{-1}$ et une longueur de 60 cm. Cet alternateur aura une puissance de 120 kVA et un diamètre extérieur de l'ordre de 50 cm.

Cet alternateur réalisé en supraconducteur aura même diamètre utile et même nombre d'ampères par centimètre. Il pourra avoir une induction de 70 000 gauss, donc une puissance de 1 200 kVA. Nous aurons l'induit normal au centre et l'inducteur périphérique avec son enceinte cryogénique isolante. Si l'on fait le bobinage avec du fil de niobium-zirconium qui peut supporter une densité de courant de 5.10^4 A/cm^2, compte tenu d'un coefficient de foisonnement de 50 %, on trouve un diamètre hors tout de 50 cm.

Pour un même encombrement on a donc une puissance 10 fois supérieure.

Réalisation expérimentale. — Afin de vérifier ces considérations théoriques nous avons réalisé une maquette expérimentale de 300 VA de puissance qui a fonctionné à pleine charge avec son circuit inducteur court-circuité, coupé de toute alimentation extérieure.

Cet alternateur a un diamètre utile de 70 mm, une longueur de 80 mm, deux paires de pôles et tourne à 1500 t/mn.

Le nombre d'ampères par centimètre d'induit est A = 200. Le bobinage inducteur est réalisé ([1]) en fil de niobium à 25 % de zirconium de 250 μ de diamètre isolé au nylon. L'induction maximale est de 3 500 gauss.

Ainsi conçu cet alternateur peut fournir plusieurs kilovoltampères par substitution d'un enroulement inducteur plus important.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

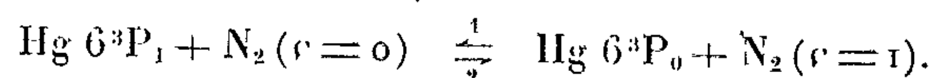
([1]) J. Favereau et M. L. Claude, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 8e série, 5, n° 58, octobre 1964.

(*L. C. I. E.*, 33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Importance relative des diverses causes de destruction des atomes* Hg 6^3P_0 *lors de l'irradiation d'un mélange vapeur de mercure-azote par la radiation émise par un arc à vapeur de mercure.* Note (*) de Mlle **Marie-Claude Bigeon** et M. **Jean-Louis Cojan**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs montrent que pour une pression d'azote égale à 2 mm de mercure et à 20°C, les chocs avec les parois de la cellule à résonance, l'absorption des rayonnements $\lambda = 4\,047$ Å et $\lambda = 2\,967$ Å, les chocs avec les atomes de mercure dans l'état 6^1S_0 participent respectivement pour environ 50, 15 et 35 % à la destruction des atomes métastables Hg 6^3P_0 une fois déduite la destruction due aux molécules métastables N_2 ($v = 1$).

Nous avons récemment [1] montré que les molécules d'azote excitées ($v = 1$) jouent un rôle important dans la cinétique de production et de destruction d'atomes de mercure métastables 6^3P_0 par le processus



$$\text{Hg } 6^3P_1 + N_2(v=0) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{Hg } 6^3P_0 + N_2(v=1).$$

Il ne résulte qu'on peut écrire, dans nos conditions d'expérience,

$$(1) \qquad N_0 = \left(\frac{n N_1}{\tau_1 V_p} \frac{z_0}{z_1}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

N_0 et N_1, nombre d'atomes Hg 6^3P_1 et 6^3P_1 par centimètre cube de vapeur irradiée;

n, nombre total de molécules N_2 par centimètre cube de vapeur irradiée;

z_0 et z_1, probabilité par seconde de choc efficace dans le sens 1 ou le sens 2;

τ_1, probabilité par seconde de destruction des molécules $N_2(v = 1)$;

$V_p = A/p + \sum_i B_i \varphi_i + B'\pi$, probabilité par seconde de destruction des atomes métastables 6^3P_0;

τ_1 et V_p sont compris, déduction faite des chocs Hg 6^3P_0, $N_2(v = 1)$;

A/p, destruction par chocs avec les parois du tube (p, pression d'azote exprimée en millimètres de mercure);

$\sum_i B_i \varphi_i$, probabilité par seconde de quitter le niveau par absorption de radiation;

$B'\pi$, destruction par chocs avec des atomes de mercure dans le niveau fondamental 6^1S_0 (π, pression de mercure exprimée en microns de mercure).

Ce résultat, vérifié expérimentalement en étudiant les variations de N_0 en fonction de p, peut être confirmé en faisant varier, à pression p fixe, égale à 2 mm, les flux φ_0, φ_1, φ_2 qui irradient la vapeur sur les longueurs d'onde 2 537 Å ($6^1S_0 - 6^3P_1$); 4 047 Å ($7^3S_1 - 6^3P_0$); 2 967 Å ($6^3D_1 - 6^3P_0$).

1° Nous avons tout d'abord placé un diaphragme achromatique de transmission x le long de la cellule de résonance. N_1 devient xN_1. Il est raisonnable de penser que les termes $\sum_i B_i \varphi_i$ sont peu importants dans l'expression $V_2(x)$ de $V_p(x)$ pour $p = 2$ mm et à la température ambiante ($\pi = 1,2\ \mu$), N_0 doit donc dépendre de x comme $x^{1/2}$. C'est ce que montre la figure 1 où nous avons porté en abscisse x et en ordonnées $N'_0(x) = N_0(x)/N_0$ (1) (la courbe en traits pleins représente les variations de $x^{1/2}$). Si les molécules $N_2(\nu = 1)$ n'intervenaient pas, on obtiendrait (¹), une courbe de variation de $N'_0(x)$ voisine de celle de la fonction $N'_0 = x$.

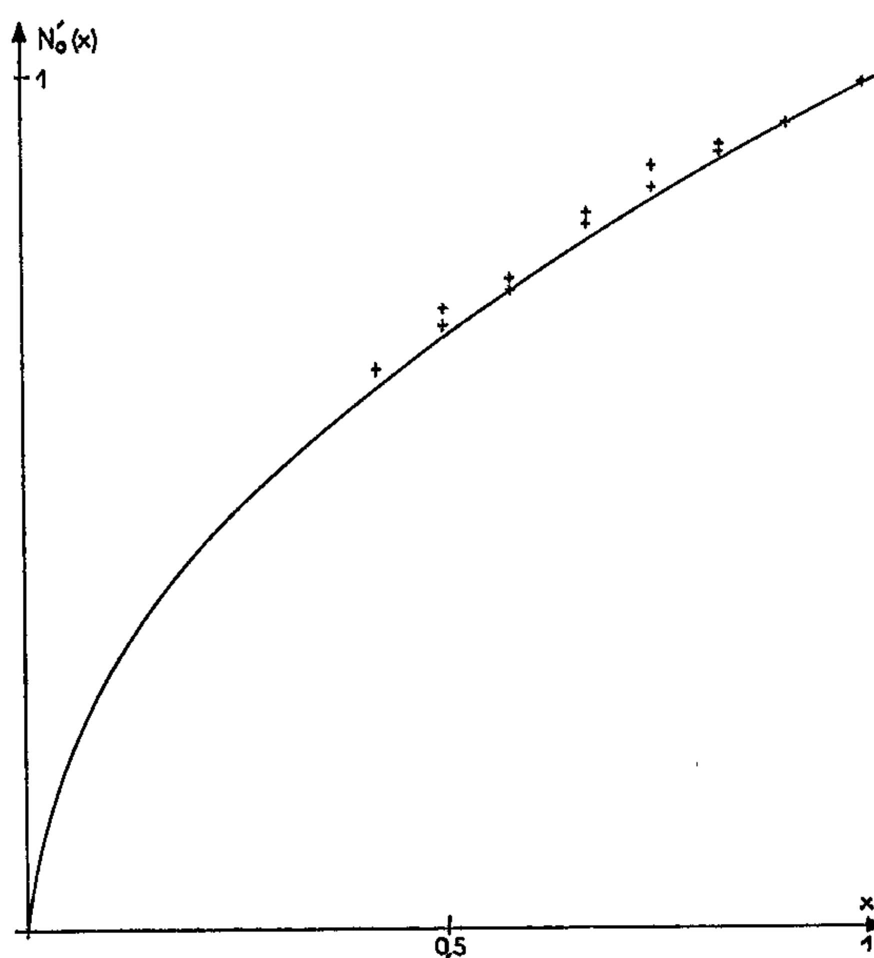


Fig. 1.

Nous remarquons que tous les points expérimentaux se placent légèrement au-dessus de la courbe $N'_0 = (x)^{1/2}$; ceci s'explique simplement en remarquant qu'en toute rigueur V_p dépend linéairement de x

$$V_2(x) = \frac{A}{2} + \left(\sum_i B_i \varphi_i\right) x + B'\pi = V_2 + (1 - x)\left(\sum_i B_i \varphi_i\right). \quad (2)$$

Quand x décroît, V décroît et N'_0 doit décroître un peut moins vite que $x^{1/2}$. On peut reporter sur un graphique les valeurs expérimentales de $V_2(x) = x/N'^2_0(x)$ en fonction de x. Sachant que la courbe représentative de $V(x)$ est une droite, on en déduit que $0,1\, V_2 \leqq \sum_i B_i \varphi_i \leqq 0,2\, V_2$. L'imprécision est assez importante.

2° Une cuve d'absorption annulaire en silice fondue est placée entre l'arc spiral excitateur et la cellule de résonance. Nous la remplissons

successivement d'eau distillée et d'une solution de sulfate de nickel. Les flux φ_0, φ_1, φ_2, deviennent respectivement $0{,}96\,\varphi_0$; $0{,}12\,\varphi_1$; φ_2, lors de la substitution du filtre au nickel à l'eau. V passe de V_2 à $V'_2 = V_2 - 0{,}88\,\varphi_1$. On observe que N_0 devient $1{,}02\,N_0$. On déduit donc des équations ([1]) et (2) que $B_1\varphi_1 = 0{,}08\,V_2$.

3° Une expérience analogue est conduite en remplaçant le filtre à nickel par un filtre constitué par une solution d'iode dans de l'iodure de potassium, les flux φ_0, φ_1, φ_2 deviennent $0{,}38\,\varphi_0$; $0{,}47\,\varphi_1$; $0{,}12\,\varphi_2$. Lors de la substitution de ce filtre à l'eau distillée N_0 devient $0{,}68\,N_0$. On en déduit que $B_2\varphi_2 = 0{,}12\,V_1$. Nous trouvons donc que le terme $\sum_i B_i\varphi_i$

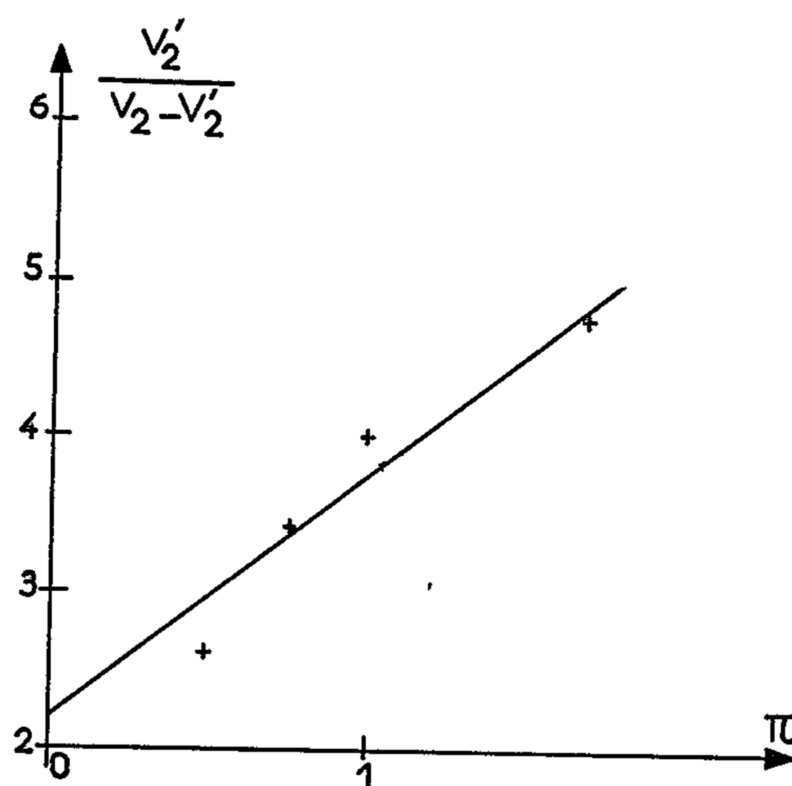


Fig. 2.

vaut $0{,}20\,V_2$, valeur en accord raisonnable avec l'estimation obtenue en 1°, compte tenu de la forte imprécision de nos deux procédés de mesure.

4° En répétant l'expérience décrite en 3° mais en faisant varier π, on peut comparer $B'\pi$ à $A/2$, en étudiant la variation de V_2/V'_2 en fonction de π; cette variation est rendue aussi grande que possible par l'élimination des causes de destruction radiative du niveau 6^3P_0 au moyen du filtre à iode.

On trouve que

$$\frac{V'_2}{V_2 - V'_2} = \frac{B'\pi + \dfrac{A}{2} + 0{,}47\,B_1\varphi_1 + 0{,}12\,B_2\varphi_2}{0{,}53\,B_1\varphi_1 + 0{,}88\,B_2\varphi_2}.$$

La figure 2 indique la courbe de variation de $V'_2/(V_2 - V'_2)$ en fonction de π exprimé en microns de mercure; cette droite a été obtenue par la méthode des moindres carrés. Les résultats exposés en ([1]) permettent d'évaluer $A/2$ à environ $0{,}5\,V_2$; les mesures étant très imprécises, les termes petits $0{,}47\,B_1\varphi_1$ et $0{,}12\,B_2\varphi_2$ peuvent être négligés devant $A/2$

et en comparant la pente de cette droite avec son ordonnée à l'origine, on obtient : $1{,}2\,B' = 0{,}35\,V_2$ $(s^{-1}.\mu^{-1})$.

A la température de nos expériences usuelles π vaut environ $1{,}2\,\mu$ et $1{,}2\,B'\pi = 0{,}42\,V_2$.

Nous devrions obtenir d'après la référence [1], $1.2\,B'\pi + \sum_i B_i\varphi_i = 0{,}5\,V_2$, nous trouvons en fait $0{,}65\,V_2$; ce désaccord n'a rien de surprenant compte tenu de l'imprécision de nos mesures et du caractère détourné et assez peu sensible de nos méthodes d'estimation des $B_i\varphi_i$ et de B'.

On peut toutefois conclure d'une manière approximative qu'à la température ambiante (20°), pour une pression de 2 mm d'azote, les contributions respectives au dépeuplement du niveau Hg 6^3P_0 sont, les chocs avec $N_2(v = 1)$ mis à part :

50 % pour les effets de paroi;

30 à 40 % pour les effets de choc avec les atomes Hg 6^1S_0 ;

20 à 10 % pour l'absorption de radiations émises par la source excitatrice.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

[1] M.-C. Bigeon et J. L. Cojan, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6 565.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Théorie des largeurs de raies de diffusion Brillouin et Raman à température ordinaire.* Note (*) de MM. **Gérard-William Cohen-Solal**, **Charles Leenhardt** et **André Bassompierre**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons analysé les raies de diffusion Brillouin et Raman à très basse température; nous développons ici cette théorie pour des températures de l'ordre de 300°K. Nous utilisons la méthode des fonctions de Green ([2]) retardées, à deux temps réels, dépendant de la température. Les perturbations sont introduites jusqu'au quatrième ordre. Nous trouvons que les raies ont une forme de Lorentz; nous donnons l'expression du glissement et de la largeur de ces raies en fonction des paramètres cristallins et de la température.

La théorie de la diffusion inélastique de photons par les phonons d'un cristal (effets Brillouin et Raman) nous conduit à étudier l'influence des termes cubiques et quartiques de l'énergie potentielle de vibration sur la section efficace de diffusion. Nous considérons un cristal ionique de dimensions finies, dans l'approximation adiabatique, en négligeant les effets de surface. Nous appelons N le nombre de mailles du cristal, g le nombre d'ions par maille; $\vec{n}$ repère la maille, $\vec{j}$ le site cristallin. $M_{\vec{j}}$ est la masse de l'ion $\vec{j}$, $Z_{\vec{j}}$ sa charge; $\vec{u}^{\vec{n}}_{\vec{j}}$ est le déplacement de l'ion $\vec{j}$ au voisinage de sa position d'équilibre $\vec{n}+\vec{j}$; $\vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}s)$ est le vecteur de polarisation d'un phonon de vecteur de propagation $\vec{k}$, appartenant à la branche s; $\vec{K}$ représente le vecteur de propagation d'un photon de vecteur de polarisation $\vec{e}_{\vec{K}}$ (transversal).

L'hamiltonien total du cristal est $H = H_0 + V$, où H_0 est l'hamiltonien de vibration harmonique du cristal, et V le potentiel de perturbation comprenant le terme cubique V_3 et le terme quartique V_4. Nous conviendrons d'appeler $a^{(\varepsilon)}_{\vec{k}s}$ l'opérateur d'annihilation ou de création d'un phonon $(\vec{k}s)$:

$$a^{(\varepsilon)}_{\vec{k}s} = a_{\vec{k}s} \quad \text{si } \varepsilon = -1, \qquad a^{(\varepsilon)}_{\vec{k}s} = a^{*}_{\vec{k}s} \quad \text{si } \varepsilon = +1.$$

Les termes V_3 et V_4 sont alors de la forme :

$$V_3 = \sum_{\varepsilon\vec{k}s,\, \varepsilon'\vec{k}'s',\, \varepsilon''\vec{k}''s''} \frac{b(\varepsilon\vec{k}s,\, \varepsilon'\vec{k}'s',\, \varepsilon''\vec{k}''s'')}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\,\omega(\vec{k}'s')\,\omega(\vec{k}''s'')}}\, a^{(\varepsilon)}_{\vec{k}s}\, a^{(\varepsilon')}_{\vec{k}'s'}\, a^{(\varepsilon'')}_{\vec{k}''s''};$$

$$V_4 = \sum_{\substack{\varepsilon\vec{k}s,\, \varepsilon'\vec{k}'s' \\ \varepsilon''\vec{k}''s'',\, \varepsilon'''\vec{k}'''s'''}} \frac{c(\varepsilon\vec{k}s,\, \varepsilon'\vec{k}'s',\, \varepsilon''\vec{k}''s'',\, \varepsilon'''\vec{k}'''s''')}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\,\omega(\vec{k}'s')\,\omega(\vec{k}''s'')\,\omega(\vec{k}'''s''')}}\, a^{(\varepsilon)}_{\vec{k}s}\, a^{(\varepsilon')}_{\vec{k}'s'}\, a^{(\varepsilon'')}_{\vec{k}''s''}\, a^{(\varepsilon''')}_{\vec{k}'''s'''}.$$

Nous avons montré que pour analyser des expériences à des températures de l'ordre de 300°K, nous devons introduire dans notre théorie la perturbation V_3 jusqu'au quatrième ordre et la perturbation V_4 jusqu'au deuxième ordre. Le rayonnement incident, transversal, monochromatique de pulsation $\omega_{\vec{K}}$ est quantifié en prenant des conditions aux limites périodiques. Nous appelons $\omega_{\vec{K}'}$ la pulsation du photon diffusé après collision avec un phonon Brillouin ou Raman de pulsation $\omega(\vec{k}_0 s_0)$ $\left[\vec{K}' - \vec{K} = \vec{k}_0,\ \omega_{\vec{K}} - \omega_{\vec{K}'} = \omega(\vec{k}_0 s_0)\right]$. Nous supposons le cristal en équilibre thermodynamique à la température $T(\beta = 1/K_B T$, K_B constante de Boltzmann). Nous savons [(1), (3)] que la section efficace de diffusion par unité d'angle solide et par unité d'énergie, pour une diffusion Stokes (analogue pour une diffusion anti-Stokes), est de la forme

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE} = \frac{N}{16\pi g c^4} \frac{\omega_{\vec{K}'}}{\omega_{\vec{K}}} \left(\vec{e}_{\vec{K}} . \vec{e}_{\vec{K}'}\right)^2 \sum_{\vec{j}\vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{\left(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}\right)^{\frac{3}{2}}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}').(\vec{j}-\vec{j}')} e^{-\left(W_{\vec{j}}^{\vec{n}} + W_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}\right)}$$
$$\times \left[(\vec{K} - \vec{K}') . \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}_0 s_0)\right] \left[(\vec{K} - \vec{K}') . \vec{v}_{\vec{j}'}(-\vec{k}_0 s_0)\right]$$
$$\times \left[\omega(\vec{k}_0 s_0)\right]^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle a_{\vec{k}_0 s_0} a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t) \right\rangle e^{-i\omega t}\, dt \qquad \left(\omega = \omega_{\vec{K}} - \omega_{\vec{K}'}\right).$$

où

$$a_{\vec{k}s}(t) = \left[\exp\left(\frac{iH}{\hbar}\right) t\right] a_{\vec{k}s} \left[\exp\left(-\frac{iH}{\hbar}\right) t\right].$$

Les $W_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ sont les facteurs de Debye-Waller (1) :

$$W_{\vec{j}}^{\vec{n}} = \frac{1}{2} \left\langle \left[(\vec{K} - \vec{K}') . \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}\right]^2 \right\rangle.$$

Les moyennes d'ensemble $\left\langle a_{\vec{k}_0 s_0} a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t) \right\rangle$ sont égales à

$$\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right] a_{\vec{k}_0 s_0} a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t) / \mathrm{Tr} \exp(-\beta H).$$

En introduisant la densité spectrale $J(\omega)$ de la fonction de corrélation $\left\langle a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t') a_{\vec{k}_0 s_0}(t) \right\rangle$, nous avons

$$\left\langle a_{\vec{k}_0 s_0}(t) a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t') \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, e^{\beta\hbar\omega} e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega.$$

La section efficace de diffusion Stokes est donc proportionnelle à $J(\omega)\exp(\beta\hbar\omega)$ et pour l'anti-Stokes elle est proportionnelle à $J(\omega)$. D'après la théorie des fonctions de Green (2), $J(\omega)$ peut être obtenue à l'aide de la transformée de Fourier $G(\omega)$ de la fonction de Green retardée $G(t-t') = -i\,\theta(t-t') \left\langle \left[a_{\vec{k}_0 s_0}(t),\ a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t')\right] \right\rangle$, où $\theta(t-t')$ est la fonction d'Heaviside. Nous savons (2) que

$$\lim_{\eta \to 0+} \left[G(\omega + i\eta) - G(\omega - i\eta)\right] = -i\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right) J(\omega).$$

L'équation d'évolution de $G(t-t')$ s'écrit (²) :

$$i\hbar \frac{dG(t-t')}{dt} = \hbar\,\delta(t-t') + \hbar\,\omega(\vec{k}_0 s_0)\,G(t-t') + G_1(t-t'),$$

où

$$G_1(t-t') = -i\,\theta(t-t')\left\langle\left[e^{\left(\frac{iH}{\hbar}\right)t}\left[a_{\vec{k}_0 s_0}, V_3+V_4\right]e^{-\left(\frac{iH}{\hbar}\right)t}, a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t')\right]\right\rangle.$$

L'équation d'évolution de $G_1(t-t')$ est, de même,

$$i\hbar \frac{dG_1(t-t')}{dt} = \hbar\,\delta(t-t')\left\langle\left[\left[a_{\vec{k}_0 s_0}, V_3+V_4\right], a^*_{\vec{k}_0 s_0}\right]\right\rangle$$
$$- i\,\theta(t-t')\left\langle\left[e^{\left(\frac{iH}{\hbar}\right)t}\left[\left[a_{\vec{k}_0 s_0}, V_3+V_4\right], H\right]e^{-\left(\frac{iH}{\hbar}\right)t}, a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t')\right]\right\rangle.$$

Nous nous sommes bornés à cette seule itération. A température suffisamment élevée, nous avons montré que les termes

$$\sum_{\vec{k}s}\left\langle\left[n_{\vec{k}s}(t)\,a_{\vec{k}_0 s_0}(t), a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t')\right]\right\rangle,$$

qui apparaissent dans la dernière équation, peuvent se mettre sous la forme

$$\sum_{\vec{k}s}\left\langle n_{\vec{k}s}\right\rangle\left\langle\left[a_{\vec{k}_0 s_0}(t), a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t')\right]\right\rangle.$$

Nous résolvons ce système d'équations différentielles après inversion de Fourier; nous obtenons ainsi

$$J(\omega) = \frac{K_B T}{\pi\hbar\,\omega(\vec{k}_0 s_0)}\,\frac{\Gamma}{\left[\omega-\omega(\vec{k}_0 s_0)+\Omega\right]^2+\Gamma^2},$$

où Ω est le glissement de raie, Γ sa demie-largeur.

Pour la diffusion Brillouin, nous obtenons

$$\Omega = 12\,\omega(\vec{k}_0 s_0)\,K_B T(\lambda+3\mu K_B T)\left(\frac{\hbar\,\omega(\vec{k}_0 s_0)}{K_B\Theta}\right)^2,$$

$$\Gamma = 9\pi\omega(\vec{k}_0 s_0)\,K_B T(\lambda+8\mu K_B T)\left(\frac{\hbar\,\omega(\vec{k}_0 s_0)}{K_B\Theta}\right),$$

où Θ est la température de Debye du cristal. λ et μ sont des paramètres cristallins tels que :

$$\lambda = \frac{\langle V_3\rangle}{Ng(K_B T)^2}, \qquad \mu = \frac{16g\langle V_4\rangle^2}{(Ng)^2(K_B T)^4}.$$

Pour la diffusion Raman, nous obtenons de même

$$\Omega = 3\,\omega(\vec{k}_0 s_0)\,K_B T(7\lambda+32\mu K_B T),$$

$$\Gamma = 9\pi\omega(\vec{k}_0 s_0)\,K_B T(\lambda+8\mu K_B T).$$

Les largeurs naturelles de ces raies, que nous avons ainsi calculées, seront prochainement confrontées avec les raies observées expérimentalement après analyse des déformations introduites par les appareils de mesure.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) G. W. Cohen-Solal, Ch. Leenhardt et A. Bassompierre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4977.

(2) D. N. Zubarev, *Usp. Fiz. Nauk*, 71, 1960, p. 71-116.

(3) L. Van Hove, N. M. Hugenholtz et L. P. Howland, *Quantum Theory of many particle systems*, W. A. Benjamin, 1961.

(*Service de Physique théorique, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et spectrographie d'absorption infrarouge de carbonates alcalins peroxyhydratés.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

La spectrographie d'absorption infrarouge permet de confirmer que les composés obtenus par action de l'eau oxygénée sur un carbonate alcalin sont des carbonates peroxyhydratés.

Les carbonates alcalins traités à froid par de l'eau oxygénée conduisent à des composés qu'on peut précipiter par l'alcool. Tanatar ([1]), à la fin du siècle dernier, pensait avoir ainsi obtenu des percarbonates de formule M_2CO_4 (M = Na et K). Ce point de vue n'était pas partagé par Riesenfeld et coll. ([2]), qui considéraient les composés obtenus comme des carbonates peroxyhydratés. Riesenfeld ([2]), puis Liebhafsky ([3]), ont d'ailleurs proposé une réaction permettant de distinguer un peroxycomposé d'un sel portant de l'eau oxygénée de cristallisation : l'action d'une solution saturée d'iodure de potassium sur une solution neutre du composé entraîne la libération immédiate d'iode si l'on a affaire à un véritable persel, comme un persulfate par exemple. Or les « percarbonates » de Tanatar ne libèrent par l'iode d'un iodure.

Depuis les controverses Tanatar-Riesenfeld, d'autres auteurs [([4]), ([5]), ([6])] ont signalé divers carbonates alcalins peroxyhydratés, de formule générale $M_2CO_3 . x\,H_2O_2 . y\,H_2O$ (M = Na, K, Rb, Cs). Les nombres x et y varient avec les auteurs.

En utilisant la méthode de Tanatar ([1]), nous avons obtenu, en réalité, les composés $Na_2CO_3 . H_2O_2 . 2/3\,H_2O$, $Na_2CO_3 . H_2O_2 . 1/3\,H_2O$ et $K_2CO_3 . 1/2\,H_2O_2 . H_2O$. Ce dernier sel est très sensible à l'air humide : il se transforme tout en conservant de l'oxygène actif et peut alors libérer l'iode d'un iodure. Il en est de même pour le sel de potassium préparé suivant Celis ([6]) : $K_2CO_3 . x\,H_2O_2 . H_2O$ (x variant entre 1 et 2). Plusieurs facteurs peuvent influer sur la valeur de x et de y : la température, le nombre de lavages à l'alcool et à l'éther, le temps de séchage sur $CaCl_2$ ou H_2SO_4, etc. Cependant, quelles que soient ces valeurs, nous avons observé que les diverses préparations des sels de sodium et de potassium ont des comportements thermiques et spectrographiques très semblables.

Le *carbonate de sodium peroxyhydraté*, chauffé à 50, 100, 150 ou 300°C/h dans le four d'une thermobalance Adamel perd du poids dès 85-90° et conduit sans intermédiaire au carbonate anhydre vers 150°. En opérant sous vide, la perte de poids commence vers 60°. Les courbes d'analyse thermique différentielle, effectuées à l'aide d'un microanalyseur du type Mazières, montrent que l'eau et l'eau oxygénée de cristallisation ne sont pas éliminées simultanément : d'abord l'eau ordinaire (pic endother-

mique à 70°), puis l'eau oxygénée (pic exothermique vers 125°). Makarov et coll. (7) observent des résultats similaires pour $Na_2CO_3.H_2O.1{,}5\,H_2O_2$ et $Na_2CO_3.H_2O.2\,H_2O_2$. Les courbes de thermolyse du *carbonate de potassium peroxyhydraté* présentent vers 80-90° une rapide perte de poids, qui se ralentit vers 110°. Le palier du carbonate anhydre débute vers 140°. Les courbes d'A. T. D. montrent que, à l'inverse du sel de sodium, l'eau oxygénée de cristallisation est éliminée en premier (pic exothermique à 98°), et l'eau ordinaire en second (pics endothermiques à 137 et 157°). La courbe d'A. T. D. du carbonate de potassium peroxyhydraté laissé à l'air humide ne présente plus de pic exothermique.

Le comportement thermique de ces composés est tel qu'on ne peut réussir à isoler un carbonate cristallisé uniquement avec de l'eau oxygénée. Ceci présentera un inconvénient au cours de l'étude par absorption infrarouge, lorsqu'on voudra distinguer les bandes de l'eau des bandes de l'eau oxygénée.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} de ces divers composés, de leurs résidus de chauffe à 150° et des carbonates alcalins correspondants du commerce, à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 12 C et 21 (prismes en CsBr, NaCl et CaF_2). Les résultats (en cm^{-1}) et les attributions sont indiqués sur les tableaux suivants (nous ne donnons qu'un représentant de chacun des sels, les autres conduisant à des résultats analogues).

Attributions.	Torsion H_2O_2.	ν_4.	ν_2.	Rotation gênée H_2O.	ν_3.
Sel de sodium........	622 (f)	697-715 (f)	859-882 (m)	958 (m) 995 (f)	1435 (F)
Id. chauffé..........	–	694-700 (f)	880 (m)	–	1445 (F)
Na_2CO_3............	–	695-702 (f)	855-883 (m)	–	1448 (F)
Sel de potassium.....	646 (f)	698-705 (f)	836 (f) 860 (m)	975 (m) 993 (f)	1420 (F)
Id. chauffé..........	–	689-704 (f)	869 (m)	–	1452 (F)
K_2CO_3........... ..	–	690-715 (f)	850-880 (m)	–	1415 1440 (F)

Attributions.	Déformation H_2O.	Valence H_2O_2.	Valence H_2O.
Sel de sodium...............	1675 (f)	2 494 (F)	3 000 (f)
Id. chauffé.................	–	–	–
Na_2CO_3....................	–	–	–
Sel de potassium............	1655 (m)	2 465 (F)	3 077 (m) 3 252 (m)
Id. chauffé.................	–	–	–
K_2CO_3....................	–	–	–

La spectrographie d'absorption infrarouge doit nous permettre de confirmer que les composés obtenus par action de l'eau oxygénée sur les carbonates alcalins sont des carbonates peroxyhydratés, et non des percarbonates, car les bandes d'éventuels groupements CO_4 doivent différer de celles de groupements CO_3. Nous observons en effet dans les spectres de ces composés les bandes caractéristiques de groupements CO_3 plans : une forte absorption vers 1435-1450 cm^{-1}, correspondant à ν_3, vibration

de valence asymétrique, et deux groupes de bandes à 860-880 cm^{-1} et 700 cm^{-1}, correspondant respectivement à ν_2 et ν_4, vibrations de déformation symétrique et asymétrique. Ces bandes se retrouvent sensiblement à la même place dans les spectres des carbonates anhydres et des résidus de chauffe à 150° des carbonates peroxyhydratés. Par contre, le spectre du carbonate de potassium peroxyhydraté laissé à l'air humide (composé pour lequel la réaction de Riesenfeld-Liebhafsky est positive) ne présente plus les bandes caractéristiques des carbonates, ni celles des peroxyhydrates: ce composé serait peut-être un véritable percarbonate.

Les spectres des carbonates peroxyhydratés présentent, par rapport à ceux des carbonates, des bandes supplémentaires disparaissant par chauffage. On peut les attribuer à l'eau et à l'eau oxygénée liées au carbonate.

Le spectre de l'eau oxygénée a été étudié par de nombreux auteurs ([8]). Les six vibrations fondamentales donnent lieu aux bandes suivantes :

ν_S(OH)	δ_S(OOH)	ν(O—O)	ρ(OH)	ν_{as}(OH)	δ_{as}(OOH)
–	1420	880	635	3275	1365 cm^{-1}.

Une bande moyenne vers 2 700-2 800 cm^{-1} pourrait correspondre à la bande de combinaison $\delta_S(OOH) + \delta_{as}(OOH)$.

Pour faciliter l'attribution des bandes dues à H_2O_2 dans les carbonates peroxyhydratés, nous avons préparé d'autres composés susceptibles de cristalliser avec de l'eau oxygénée, si possible sans eau de cristallisation : l'urée $CO(NH_2)_2.H_2O_2$, le pyrophosphate $Na_4P_2O_7.H_2O_2$, le fluorure $KF.H_2O_2.x\,H_2O$. Nous avons aussi utilisé les résultats de Knop et Giguère ([9]) pour le composé $NH_3.H_2O_2$, et ceux de Siebert ([10]) pour l'antimoniate $KSbO_4.1{,}8\,H_2O_2$.

Siebert attribue la bande de 1400 cm^{-1} de ce dernier composé à une vibration de déformation du groupement (OOH). Nous attribuerons de même la bande de 1400 cm^{-1} de $Na_4P_2O_7.H_2O_2$, celle de 1353 cm^{-1} de $KF.H_2O_2$ et la faible bande de 1410 cm^{-1} de $CO(NH_2)_2.H_2O_2$ à cette vibration de déformation de (OOH) (à 1420 cm^{-1} dans H_2O_2). Mais il est difficile d'observer cette bande dans les spectres des carbonates peroxyhydratés, à cause de la forte absorption vers 1400-1450 cm^{-1} due à la vibration ν_3 de CO_3 : toutefois un léger épaulement vers 1350 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration δ(OOH).

La vibration de valence ν(O—O) (880 cm^{-1} dans H_2O_2) est observée à 836 cm^{-1} dans $NH_3.H_2O_2$, 870 cm^{-1} dans $KSbO_4.1{,}8\,H_2O_2$, 875 cm^{-1} dans $KF.H_2O_2$ et 878 cm^{-1} dans $Na_4P_2O_7.H_2O_2$. Mais elle est masquée par la bande fondamentale ν_2 des carbonates. Les faibles bandes de 622 et 646 cm^{-1} pourraient correspondre à la torsion de H_2O_2.

On ne retrouve pas les bandes vers 960 cm^{-1} des carbonates peroxyhydratés dans les spectres des autres composés peroxyhydratés envisagés. C'est peut-être parce que ces derniers composés ne sont pas cristallisés

avec de l'eau, alors que les carbonates étudiés le sont. C'est pourquoi nous pourrions attribuer ces bandes à la rotation gênée de l'eau, les autres bandes dues à l'eau se trouvant à 1675 et 1655 cm^{-1} (déformation) et vers 3 000-3250 cm^{-1} (valence).

La bande vers 2 500 cm^{-1} des carbonates peroxyhydratés, qu'on retrouve à 2 580 cm^{-1} dans $Na_4P_2O_7 . H_2O_2$, 2 750 cm^{-1} dans $KF . H_2O_2$, et 2 800 cm^{-1} dans $KSbO_4 . 1,8\ H_2O_2$ [Siebert pense qu'elle correspond à $2\delta(OOH)$], est située à une fréquence beaucoup plus basse que celle des vibrations de valence de H_2O_2. Mais les bandes vers 3 000 cm^{-1} n'existent pas dans le spectre du pyrophosphate de sodium peroxyhydraté non cristallisé avec de l'eau, et sont toujours moins intenses que cette bande vers 2500 cm^{-1}, qui est la seule bande forte dans la région des vibrations de valence : il nous paraît donc difficile de l'interpréter comme une bande de combinaison des vibrations de déformation de (OOH). De fortes liaisons entre les molécules d'eau oxygénée et les molécules de carbonate peuvent entraîner un abaissement des fréquences des vibrations de valence. De toutes façons, cette bande semble caractéristique des peroxyhydrates.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

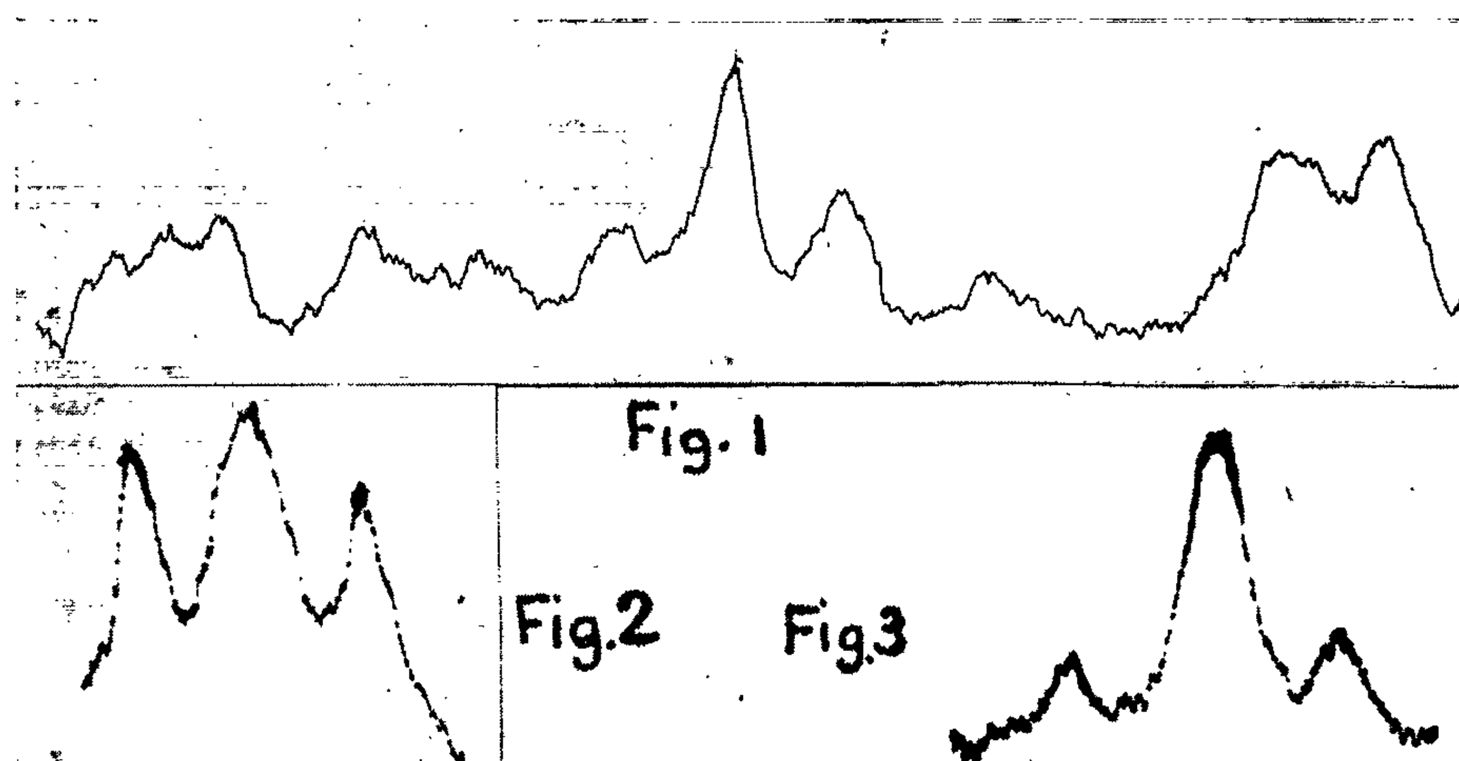
(1) S. TANATAR, *Ber.*, 32, 1899, p. 1544 et 43, 1910, p. 2149.
(2) E. H. RIESENFELD et B. REINHOLD, *Ber.*, 42, 1909, p. 4377; E. H. RIESENFELD, *Ibid.*, 43, 1909, p. 566; E. H. RIESENFELD et W. MAU, *Ibid.*, 44, 1911, p. 3589.
(3) H. A. LIEBHAFSKY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 221, 1934, p. 25.
(4) P. KAZANETZKY, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 46, 1914, p. 1110.
(5) E. PELTNER, *Ber.*, 42, 1909, p. 1777.
(6) M. G. DE CELIS et J. R. MASAGUER, *An. r. Soc. esp. Fis. Quim.*, série B, 51, 1955, p. 693.
(7) S. Z. MAKAROV et V. N. CHAMOVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, 1952, p. 632.
(8) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, Berlin, 26, 1958, p. 701; D. CHIN et P. A. GIGUÈRE, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 690; R. L. REDINGTON, W. B. OLSON et P. C. CROSS, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1311; R. L. MILLER et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 265; etc.
(9) O. KNOP et P. A. GIGUÈRE, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1794.
(10) H. SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 316.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures sur le spectre de rotation du chlorure de sulfuryle.* Note (*) de M. **Chérif Abbar**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La présente Note complète et corrige une Note précédente (1) sur le spectre de rotation de SO_2Cl_2. Elle rend compte d'une partie du spectre observé entre 7 et 13 GHz, propose de nouvelles constantes $A - C = 1555{,}58$, $\chi = -0{,}468$ et donne les coefficients du couplage quadripolaire $eQ\,(d^2V/da^2) = -34,(24)$ MHz, $eQ\,(d^2V/db^2) = -6,(22)$ MHz, $eQ\,(d^2V/dc^2) = 40,(46)$ MHz, à ± 1 MHz.

Dans une Note précédente (1) (*a*), nous avons donné un certain nombre de raies de rotation du chlorure de sulfuryle et un couple de valeurs, des constantes d'inertie A—C et χ, compatible avec ces raies. La densité du spectre dans ces domaines de fréquences et le peu de résolution de l'appareillage utilisé à ce moment-là nous ont empêché d'appliquer le critère des structures quadripolaires, pour vérifier les identifications proposées. Il fallait travailler aux fréquences plus basses pour obtenir un spectre moins dense. Nous rendons compte ici du spectre observé entre 7 et 13 GHz, avec un spectroscope « Stark à modulation carrée » à la fréquence 100 kHz. La sensibilité en est de l'ordre de 2 à $5.10^{-10}\,cm^{-1}$, et la résolution de l'ordre de 300 kHz pour des raies fortes à pression très basse.



La plupart des raies calculées à partir des constantes proposées dans (1) sont observées. Cependant les intensités relatives et les structures quadripolaires mesurées et calculées sont totalement discordantes. Ainsi la transition entre états de rotation symétriques $12_{2,10} \rightarrow 12_{3,9}$ est calculée à 10 170 MHz. La seule raie observée dans le voisinage, soit à 10 161,27MHz présente la structure quadripolaire caractéristique des transitions entre états de rotation antisymétriques de la molécule $SO_2Cl^{35}Cl^{35}$. L'analyse

de cette structure (*fig.* 1) identifie la raie à une transition de branche Q de J = 15. De même, l'analyse de la raie 10 399,89 (*fig.* 2), bien que moins résolue, donne une transition de J compris entre 15 et 23. Les constantes proposées dans ([1]) ne peuvent absolument pas rendre compte de ces transitions. Il faut donc les abandonner comme résultats de coïncidence due à la forte densité du spectre.

TABLEAU I.

Transitions entre niveaux de rotation symétriques.

Transitions $J_{K_{-1}, K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}, K'_1}$.	f calculée (MHz).	f_0 centrale observée (MHz ± 0,2).	Composantes hyperfines par rapport à f_0 (MHz ± 0,1) : Δε = 0; ΔF = 0; ΔJ = 0.			
			ε... / F...	2. / J.	2. J+2. / 2. J+1. / 2. J−1. / 2. J−2.	0. / J.
$12_{3,9} \cdot 12_{4,8}$	8 426,14	8 427,50	Calc	−3,19	0,00	+3,19
			Obs	−3,22	0,00	+3,22
* $14_{4,10} \cdot 14_{5,9}$	8 815,06	8 815,60	Calc	−1,98	0,00	+1,98
			Obs	−1,95	0,00	+1,95
* $7_{2,6} \cdot 7_{3,5}$	8 941,17	8 941,84	Calc	−5,44	0,00	+5,44
			Obs	−5,45	0,00	+5,45
$10_{4,6} \cdot 10_{5,5}$	9 659,96	9 657,90	Calc	−0,04	0,00	+0,04
			Obs	–	0,00	–
* $16_{5,11} \cdot 16_{6,10}$	9 680,00	9 680,26	Calc	−0,98	0,00	+0,98
			Obs	−0,95	0,00	+0,95
$14_{5,9} \cdot 14_{6,8}$	10 355,76	10 354,67	Calc	+0,20	0,00	−0,20
			Obs	–	0,00	–
$18_{6,12} \cdot 18_{7,11}$	11 157,81	11 158,29	Calc	−0,20	0,00	+0,20
			Obs	–	0,00	–
* $9_{4,6} \cdot 9_{5,5}$	11 823,58	11 822,52	Calc	−2,58	0,00	+2,58
			Obs	−2,55	0,00	+2,55
* $18_{5,13} \cdot 18_{6,12}$	11 880,16	11 879,04	Calc	−2,40	0,00	+2,40
			Obs	−2,45	0,00	+2,45
* $20_{6,14} \cdot 20_{7,13}$	11 972,05	11 970,58	Calc	−1,58	0,00	+1,58
			Obs	−1,65	0,00	+1,65
* $16_{4,12} \cdot 16_{5,11}$	12 100,11	12 100,24	Calc	−3,18	0,00	+3,18
			Obs	−3,12	0,00	+3,12
$14_{3,11} \cdot 14_{4,10}$	12 353,70	12 355,28	Calc	−3,89	0,00	+3,89
			Obs	−3,90	0,00	+3,90
* $11_{4,8} \cdot 11_{5,7}$	12 386,75	12 386,57	Calc	−2,48	0,00	+2,48
			Obs	−2,55	0,00	+2,55
* $12_{2,10} \cdot 12_{3,9}$	12 395,58	12 397,46	Calc	−4,58	0,00	+4,58
			Obs	−4,60	0,00	+4,60
$11_{3,9} \cdot 11_{4,8}$	12 550,04	12 550,97	Calc	−3,68	0,00	+3,68
			Obs	−3,65	0,00	+3,65

* Raies ayant servi au calcul des paramètres de l'interaction quadripolaire.

A partir des deux raies précédentes et de la raie 9 680,26 MHz (*fig.* 3), dont la structure et l'intensité indiquent une transition Q entre états de rotation symétriques de $SO_2Cl^{35}Cl^{35}$, nous avons trouvé, toujours dans

l'approximation du rotateur rigide (*b*) : A — C = 1555,58 MHz, $\chi = -0{,}468$; les valeurs propres de l'énergie réduite $E_{J_{K_{-1},K_{+1}}}$ utilisées sont celles récemment publiées dans [2]. Nous avons calculé les transitions Q comprises entre 7 200 et 13 000 MHz. Toutes celles dont l'intensité est suffisante sont observées. Les intensités relatives et les structures quadripolaires mesurées, d'une part et calculées, d'autre part sont concordantes. Nous reproduisons dans les tableaux suivants les plus importantes.

TABLEAU II.

Transitions entre niveaux de rotation antisymétriques.

Transitions $J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1},K'_1}$	f_0 à ± 0,2 MHz.		Composantes hyperfines par rapport à f_0 (MHz ± 0,20) : $\Delta\varepsilon = 0$; $\Delta F = 0$; $\Delta J = 0$.									
		ε... / F...	3. J − 3.	1. J.	3. J + 3.	3. J − 2.	1. J + 1.	3. J − 1.	3. J + 2.	1. J − 1.	3. J.	3. J + 1.
$11_{4,7}\cdot 11_{5,6}$	Calc	8 802,98	+0,01	+0,01	+0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,01	−0,01	−0,01
	Obs	8 801,20	–	–	–	–	0,00	–	–	–	–	–
*$15_{5,10}\cdot 15_{6,9}$	Calc	9 713,42	−0,31	−0,25	−0,22	−0,06	0,00	0,00	+0,05	+0,22	+0,25	+0,31
	Obs	9 713,02	–	–	–	–	0,00	–	–	–	–	–
*$15_{4,11}\cdot 15_{5,20}$	Calc	10 160,53	−2,96	−2,68	−2,43	−0,53	+0,01	−0,01	−0,52	+2,47	+2,70	+2,98
	Obs	10 161,27	−3,00	−2,75	−2,48	−0,55	0,00	–	−0,52	+2,60		+3,05
$13_{3,10}\cdot 13_{4,9}$	Calc	10 212,52	−4,10	−3,66	−3,27	−0,82	0,00	0,00	−0,84	+3,36	+3,68	+4,16
	Obs	10 214,16	–	−3,44	–	–	0,00	–	–	+3,84		–
$11_{2,9}\cdot 11_{3,8}$	Calc	10 288,11	−5,34	−4,63	−4,09	−1,26	+0,03	−0,03	−1,24	+4,22	+4,66	+5,41
	Obs	10 290,10	–	−4,90	–	–	0,00	–	–	5,14		–
*$17_{5,12}\cdot 17_{6,11}$	Calc	10 399,92	−1,88	−1,73	−1,59	−0,30	0,00	0,00	+0,30	+1,61	+1,73	+1,90
	Obs	10 399,80	–	−1,70	–	−0,25	0,00	–	−0,30	–	+1,75	–
$17_{6,11}\cdot 17_{7,10}$	Calc	11 844,44	+0,32	+0,29	+0,27	+0,05	0,00	0,00	−0,05	−0,26	−0,28	−0,31
	Obs	11 844,48	–	–	–	–	0,00	–	–	–	–	–

(*) La tentative de résolution maximale n'a pu être faite que sur ces deux transitions; pour ces deux transitions les composantes hyperfines sont mesurées à ± 50 kHz.

La structure quadripolaire est analysée à partir des travaux de Wilse Robinson et C. D. Cornwell [3]; l'écart du niveau d'énergie $\varepsilon JF^{(a)}$ est donné par $\Delta W = \lambda^{\varepsilon JF}.\ eQ \langle d^2V/dZ^2 \rangle$. Les valeurs propres $\lambda^{\varepsilon JF}$ sont données dans [3]; $\langle d^2V/dZ^2 \rangle$ est exprimé en fonction des composantes du tenseur **∇E** suivant les axes principaux d'inertie, par l'équation générale de Bragg [4]. Ces composantes ont été calculées par la méthode des moindres carrés appliqués aux dix transitions notées * du tableau I. Nous avons trouvé :

$$eQ\frac{d^2V}{da^2} = -34,\ (24)\ \text{MHz}; \qquad eQ\frac{d^2V}{db^2} = -6,\ (22)\ \text{MHz}; \qquad eQ\frac{d^2V}{dc^2} = 40,\ (46)\ \text{MHz}.$$

Les écarts de fréquences des composantes hyperfines par rapport aux raies centrales étant faibles, les erreurs de mesures de l'ordre de 0,1 MHz ne permettent pas de garantir ces résultats à mieux que 1 MHz.

Nota. — *a*. *Lire* dans (1) : ClSCl = 111° ± 2° *au lieu de* ClOCl = 111° ± 10° OSO = 119° 48′ ± 5° *au lieu de* ± 10°; dans (1), ε est noté 1.

b. Un programme de correction de distorsion centrifuge est en cours. Il rendra certainement nécessaire une légère correction sur (A — C) et χ et peut-être même sur les composantes de $eQ\nabla E$.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) CH. ABBAR, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2022.
(2) M. SIDRAN, F. NOLAN et J. W. BLAKER, Report RE 155, 172, 178, 189, 196, Grumman Research Department, Bethpage Long Island, New York.
(3) W. ROBINSON et C. D. CORNWELL, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1436-1442.
(4) J. K. BRAGG, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 735-738.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille, Nord.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Pompage optique transversal dans un champ magnétique modulé en amplitude : modulation de la lumière de fluorescence.* Note (*) de Mlle **Nicole Polonsky** et M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le pompage optique transversal d'une vapeur de ^{199}Hg dans un champ magnétique modulé en amplitude, $H_0 + H_1 \cos\omega t$, a permis d'observer toute une série de résonances magnétiques dans l'état fondamental $6\,^1S_0$ de ^{199}Hg. L'étude correspondante a été présentée dans une Note précédente ([1]). Nous décrivons ici d'autres résultats obtenus au cours de ces expériences et relatifs à l'état excité $6\,^3P_1$.

Le dispositif expérimental est analogue à celui décrit dans ([1]) : le champ magnétique $H_0 + H_1 \cos\omega t$ est dirigé suivant Oz. Un faisceau lumineux, se propageant dans la direction Ox perpendiculaire à Oz, excite sélectivement la composante hyperfine 1/2 de ^{199}Hg; il a une polarisation circulaire droite par rapport à Ox. Dans la direction Oy, perpendiculaire à Ox et Oz, un photomultiplicateur, précédé d'un analyseur circulaire, mesure la lumière de fluorescence ayant une polarisation circulaire droite par rapport à Oy. L'état fondamental $6\,^1S_0$ et l'état excité $6\,^3P_1$, $F = 1/2$, possèdent chacun deux sous-niveaux Zeeman $\pm 1/2$. Désignons par σ_{+-} et Σ_{+-} les éléments non diagonaux des matrices densité de l'état fondamental et de l'état excité. On obtient aisément

$$(1)\qquad \left(\frac{d}{dt}\right)\sigma_{+-} = \frac{N_0}{6T_P} - \left(\frac{1}{3T_P} + \frac{1}{\theta_2}\right)\sigma_{+-} - \frac{\Gamma}{3}\Sigma_{+-} + i(\omega_f + \omega_{1f}\cos\omega t)\,\sigma_{+-}$$

$$(2)\qquad \left(\frac{d}{dt}\right)\Sigma_{+-} = \frac{N_0 - (\sigma_{+-} + \sigma_{-+})}{6T_P} - \Gamma\Sigma_{+-} + i(\omega_e + \omega_{1e}\cos\omega t)\,\Sigma_{+-}$$

$N_0 = \sigma_{++} + \sigma_{--}$ représente la population globale de l'état fondamental. T_P, durée de vie optique de l'état fondamental; θ_2, temps de relaxation transversal thermique; Γ, largeur naturelle de l'état excité. $\omega_f = \gamma_f H_0$; $\omega_e = \gamma_e H_0$; $\omega_{1f} = \gamma_f H_1$; $\omega_{1e} = \gamma_e H_1$ (γ_f et γ_e, rapports gyromagnétiques de l'état fondamental et de l'état excité). L'interprétation de l'équation (1) a été donnée précédemment ([1]). Les différents termes de l'équation (2) ont la signification suivante : l'excitation optique fait apparaître dans l'état excité une aimantation transversale dépendant de l'état d'orientation du niveau fondamental (1er terme). Cette aimantation transversale s'amortit par suite de l'émission spontanée (2e terme); elle subit la précession de Larmor autour du champ $H_0 + H_1 \cos\omega t$ (3e terme).

Supposons-nous d'abord placés entre deux résonances de l'état fondamental : σ_{+-} et σ_{-+} sont négligeables et l'équation (2), découplée de l'équation (1), est analogue à celles obtenues par divers auteurs [([2]), ([3])]

lors de l'étude du pompage optique transversal du niveau excité 5^3P_1 du cadmium dans un champ modulé en amplitude. Sa solution s'écrit

$$(3)\qquad \Sigma_{+-}(t) = \lambda \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{J_n\left(\frac{\omega_{1e}}{\omega}\right) J_{n+p}\left(\frac{\omega_{1e}}{\omega}\right)}{\Gamma - i(\omega_e + n\omega)} e^{ip\omega t},$$

J_n, fonction de Bessel d'ordre n. Il apparaît ainsi toute une série de résonances dans l'état excité, distantes de ω, et de largeur Γ. Comme nous nous sommes placés entre deux résonances de l'état fondamental, ω est de l'ordre de ω_f. L'état fondamental de ^{199}Hg étant à structure nucléaire, la pulsation ω_f, et par suite ω, sont très petites devant ω_e. Par ailleurs, nous avons opéré en champ magnétique très bas (1 gauss au maximum) si bien que ω est aussi très petit devant la largeur Γ de l'état excité. Nos conditions expérimentales sont donc telles que $\omega \ll \omega_e$, Γ. Par suite, toutes les résonances de l'état excité sont pratiquement confondues au lieu d'être nettement séparées, comme c'est le cas dans ([2]) et ([3]). Il est alors difficile d'utiliser la solution (3) : ω_{1e}/ω étant très grand, $J_n(\omega_{1e}/\omega)$ reste appréciable pour des valeurs de n très élevées (de l'ordre de ω_{1e}/ω) et le nombre de termes à sommer dans (3) est considérable.

Nous avons abordé le problème d'une manière différente : comme $\omega \ll \omega_e$, Γ, le champ de radiofréquence varie très lentement par rapport aux temps d'évolution propre de Σ_{+-} (durée de vie, $1/\Gamma$; période de Larmor, $2\pi/\omega_e$). On peut alors calculer à chaque instant Σ_{+-} en considérant le champ $H_0 + H_1 \cos\omega t$ comme figé au même instant (approximation adiabatique). On obtient ainsi, en posant $\Omega_e = \omega_e/\Gamma$, $\Omega_1 = \omega_{1e}/\Gamma$,

$$(4)\qquad \Sigma_{+-}(t) = \frac{\lambda}{\Gamma}\left[\frac{1}{1+(\Omega_e + \Omega_1 \cos\omega t)^2} + i\,\frac{\Omega_e + \Omega_1 \cos\omega t}{1+(\Omega_e + \Omega_1 \cos\omega t)^2}\right].$$

L'erreur commise ainsi est de l'ordre de $\omega_{1e}\,\omega/\Gamma^2$, soit au maximum 1 % pour nos conditions expérimentales ($\omega/2\pi = 770$ Hz; $0 \leq H_1 \leq 15$ gauss).

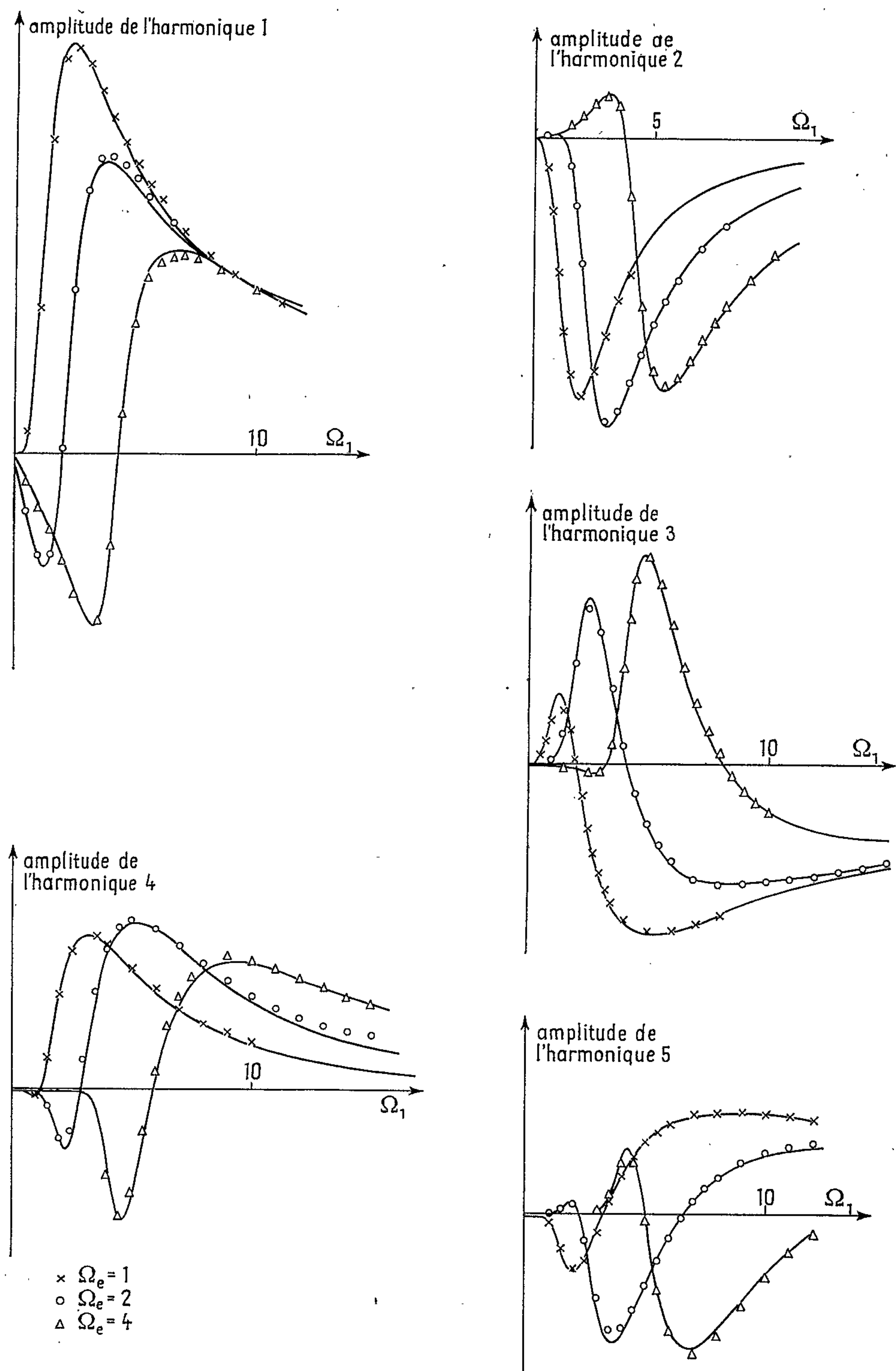
Les parties réelle et imaginaire de Σ_{+-} représentent respectivement les signaux d'absorption et de dispersion associés à l'effet Hanle de l'état excité ([4]) dans le champ instantané $H_0 + H_1 \cos\omega t$. Décomposons Σ_{+-} en série de Fourier. Il vient

$$(5)\qquad \Sigma_{+-}(t) = \frac{\lambda}{\Gamma} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\alpha_n + i\beta_n)\, e^{in\omega t},$$

avec

$$(6)\qquad \alpha_n + i\beta_n = \alpha_{-n} + i\beta_{-n} = \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\cos n\omega t\,[1 + i(\Omega_e + \Omega_1 \cos\omega t)]}{1+(\Omega_e + \Omega_1 \cos\omega t)^2}\, dt.$$

Le signal de fluorescence détecté par le photomultiplicateur est proportionnel à la partie imaginaire de Σ_{+-} ([5]). Au moyen d'un analyseur de fréquence et d'un enregistreur XY, nous avons étudié la variation de



l'amplitude des premières harmoniques du signal avec Ω_1 pour diverses valeurs de Ω_e. Les courbes de la figure sont les courbes expérimentales. Les points représentés sur cette figure ont été calculés numériquement à partir de l'intégrale (6) par la méthode des rectangles sur une machine

I. B. M. 1620. Pour chaque harmonique, l'ajustement a été fait au moyen d'un seul point. L'accord est très bon.

Supposons-nous maintenant placés sur une résonance de l'état fondamental. Si l'intensité lumineuse est suffisamment faible, l'orientation de l'état fondamental est peu importante et il est encore possible de négliger dans (2) le terme $\sigma_{+-} + \sigma_{-+}$ petit devant N_0. La solution de (2) donnée par (5) est donc encore valable. Par émission spontanée une partie de l'aimantation transversale de l'état excité retourne à l'état fondamental [terme $(\Gamma/3)\ \Sigma_{+-}$ de (1)]. Pour étudier l'influence de ce phénomène sur l'évolution de l'état fondamental, nous avons remplacé dans (1) Σ_{+-} par son développement en série de Fourier (5). Nous avons résolu l'équation correspondante et constaté que la correction ainsi apportée à la solution obtenue en négligeant $(\Gamma/3)\ \Sigma_{+-}$ est au maximum de l'ordre de quelques pour-cent en valeur relative, ce qui justifie la méthode de résolution de l'équation (1) présentée dans (1).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) N. POLONSKY et C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5231.

(2) E. B. ALEXANDROV, O. B. CONSTANTINOV, B. I. PERELI et B. A. KHODOVOY, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 45, 1963, p. 503.

(3) C. J. FAVRE et E. GENEUX, *Phys. Lett.*, 8, n° 3, 1964, p. 190.

(4) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, London, 1934.

(5) C. COHEN-TANNOUDJI, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Filtre de Christiansen en* KBr-Bi_2Se_3 *dans la zone de la tête de bande du plasma du triséléniure de bismuth.* Note (*) de MM. **Heinrich Gobrecht, Siegfried Seeck** et **Traugott Klose**, présentée par M. Jean Lecomte.

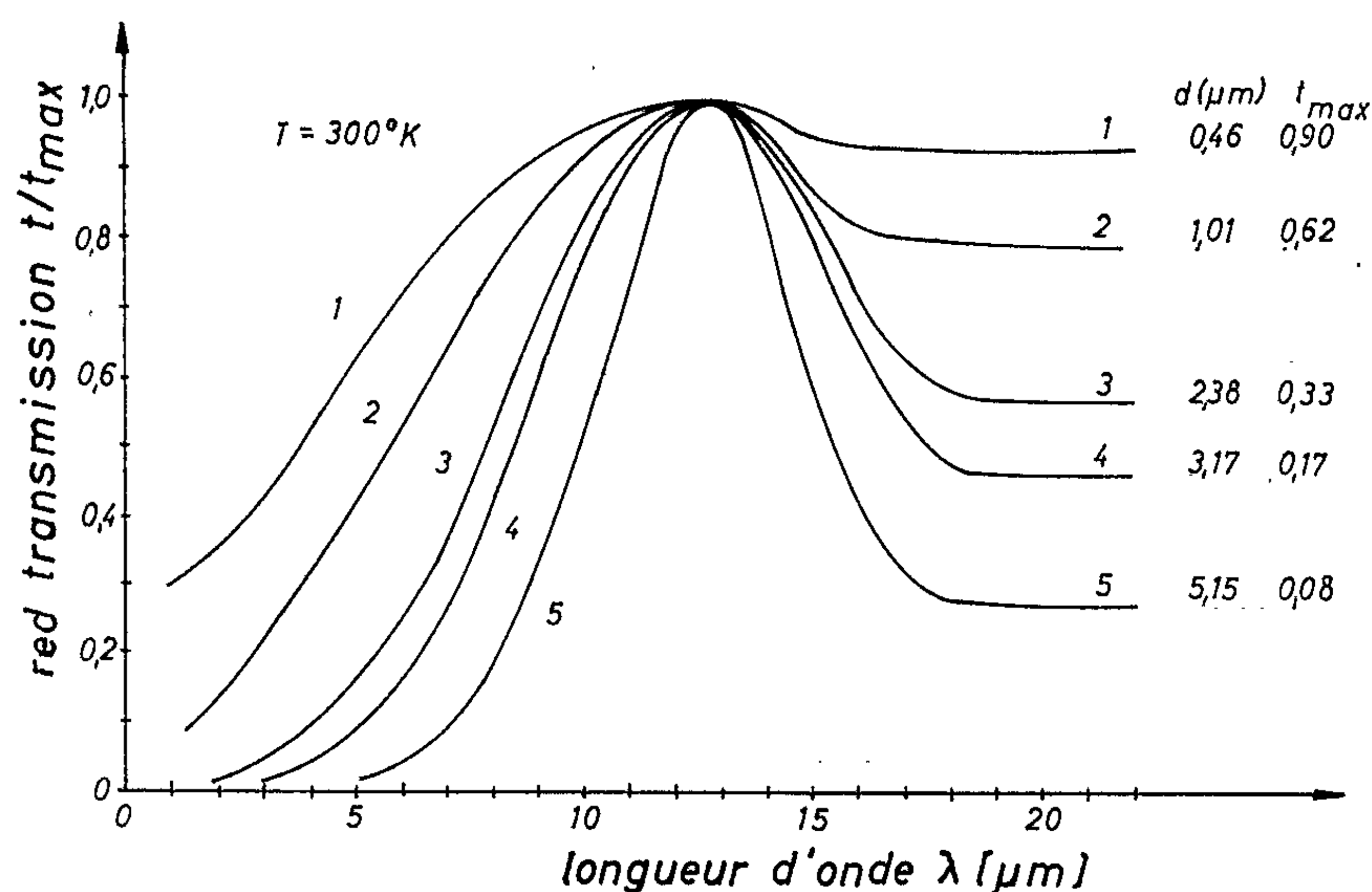
Un filtre de Christiansen en bromure de potassium et triséléniure de bismuth a été réalisé à l'aide de la technique de compression avec du bromure de potassium. La zone de transparence du filtre se trouve autour de $\lambda \approx 13\ \mu m$, longueur d'onde de résonance du plasma de Bi_2Se_3, et dépend de la concentration en porteurs de charges.

Mme J. Vincent et J. Lecomte [1], ont réalisé, pour la première fois, un filtre de Christiansen à l'état solide en mélangeant du bromure de potassium avec de la poudre de verre. De notre côté, nous avons maintenant obtenu un filtre de Christiansen à l'état solide en inclusant une poudre d'un semi-conducteur dans du bromure de potassium suivant la technique par compression bien connue [2]. En utilisant un semi-conducteur, il nous est, en outre, possible de déplacer la zone de transparence.

Le triséléniure de bismuth est un semi-conducteur présentant une petite distance entre bandes [3]. Les cristaux de conductivité du type N, que nous avons examinés, possédaient des concentrations de porteurs de charges très élevées ($2.10^{19}\ cm^{-3}$) [4]. La discontinuité fondamentale d'absorption se trouve, en raison de ces concentrations élevées en porteurs de charges (dégénérescence), à la longueur d'onde $\lambda = 3,55\ \mu m$; pour des spécimens non dégénérés elle se place à $\lambda = 5,90\ \mu m$ [5]. Le grand nombre de porteurs de charges libres est cause d'une forte dispersion avec une longueur d'onde de résonance du plasma de $\lambda_{pl} = 13,4\ \mu m$. Dans la zone de résonance du plasma, la courbe de dispersion du triséléniure de bismuth passe par un minimum pour une valeur minimale de l'indice de réfraction $n < 1,5$. Par contre, pour $\lambda = 4,0\ \mu m$, l'indice de réfraction possède encore une valeur de $n = 5,4$.

La poudre de triséléniure de bismuth a été obtenue par broyage d'éclats de cristaux, suivi d'un moulage dans un moulin à vibrations en agate. La grosseur du grain variait entre 0,1 et 1 μm et les proportions de mélange du triséléniure de bismuth dans le bromure de potassium entre 0,05 et 0,6 %. A l'aide d'une presse hydraulique, les spécimens furent comprimés avec une force de 30 t. Sous l'influence de hautes pressions, le bromure de potassium s'écoule pour former une fenêtre, complètement transparente dans la région infrarouge, dans laquelle sont noyés les grains absorbants du semi-conducteur. Du poids du spécimen, des proportions du mélange et de la densité du triséléniure de bismuth, on peut déduire une « épaisseur équivalente » d du Bi_2Se_3; elle varie de 0,4 à 6,5 μm pour les proportions de mélange citées plus haut.

Le bromure de potassium possède, dans la région entre 12 et 15 μm, un indice de réfraction à peu près constant de $n = 1{,}55$. L'indice de réfraction du triséléniure de bismuth n'atteint des valeurs relativement petites, que dans la zone de résonance du plasma. Pour le cas où les indices de réfraction ont à peu près la même valeur, $n_{KBr} = 1{,}55 \approx n_{Bi_2Se_3}$, il n'y a pas de surface de séparation optique entre les deux composantes du spécimen. C'est uniquement dans cette gamme de longueurs d'onde, que les radiations incidentes ne sont assujetties, ni à la réfraction ni à la dispersion diffuse par les grains du triséléniure de bismuth. On obtient un maximum de transparence des spécimens réalisés par compression (filtre de Christiansen).



Transmittance réduite de spécimens obtenus avec la technique de compression et composés de poudre de Bi_2Se_3 enrobée dans du KBr pour différentes valeurs de l'épaisseur équivalente.

Dans la figure, la transmittance réduite est reproduite en fonction de la longueur d'onde. En tant que paramètre des différentes courbes, nous avons choisi l'épaisseur équivalente du triséléniure de bismuth dans la pastille. L'asymétrie des courbes de transmittance, spécialement en ce qui concerne les petites épaisseurs équivalentes, est dû à la transmission plus grande au-delà de la limite d'absorption du triséléniure de bismuth qui se trouve à $\lambda = 3{,}55$ μm. Le maximum de transmittance se trouve, pour tous les spécimens, au même point du spectre ($\lambda = 13$ μm). La largeur de bande du filtre diminue si l'on augmente l'épaisseur équivalente de la poudre de triséléniure de bismuth dans la pastille de bromure de potassium. La position de la zone de transparence est indépendante de la grosseur des grains et ne dépend que de la position de la fréquence de réso-

nance du plasma. Celle-ci, à son tour se relie, en premier lieu, de la concentration en porteurs de charges. En recuisant le triséléniure de bismuth en présence de différents milieux gazeux, on peut varier la concentration en porteurs de charges dans de larges limites. Il devient ainsi possible, par des traitements préalables distincts de la poudre de triséléniure de bismuth, de modifier largement l'emplacement de la zone de transparence du filtre.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Mme J. Vincent et J. Lecomte, *Appl. Optics*, 1, 1962, p. 575.
(2) U. Schiedt et H. Reinwein, *Z. Naturforschung*, 7 *b*, 1952, p. 270.
(3) K. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, 1963, p. 1340.
(4) H. Gobrecht, K.-E. Boeters et G. Pantzer, *Z. Phys.*, 177, 1964, p. 68.
(5) H. Gobrecht, S. Seeck et T. Klose, publication en préparation.

(*II. Physikalisches Institut der Technischen Universität, Hardenbergstrasse,* 34, *Berlin* 12.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structures cristallines de la métavariscite et de la métastrengite.* Note (*) de M. **Jacques Borensztajn**, présentée par M. Jean Wyart.

Les structures cristallines de la métavariscite, $AlPO_4$, $2H_2O$ et de la métastrengite, $FePO_4$, $2H_2O$ ont été déterminées par diffraction des rayons X et comparées à celles de la scorodite $FeAsO_4$, $2H_2O$ et d'un phosphate d'indium hydraté, $InPO_4$, $2H_2O$.

La métavariscite et la métastrengite ont une symétrie monoclinique. La mesure des paramètres cristallographiques au moyen de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg a donné des valeurs proches de celles données par D. Mc Connell [1] (1940).

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.
Métavariscite............	5,14 ± 0,03	9,45 ± 0,05	8,45 ± 0,05	90°
Métastrengite............	5,32 ± 0,03	9,75 ± 0,05	8,65 ± 0,05	90°36′

La densité expérimentale est 2,54 pour la métavariscite et 2,76 pour la métastrengite. La maille contient 4 $MePO_4$, $2H_2O$. La classe de symétrie est $2/m$ et les extinctions systématiques donnent le groupe d'espace $P\,2_1/n$.

L'étude du réseau polaire a été faite sur une chambre de Weissenberg utilisant le rayonnement K_α du cuivre pour la métavariscite et sur un rétigraphe Rimsky utilisant le rayonnement K_α du molybdène pour la métastrengite. Les diagrammes ont été dépouillés visuellement et l'on a fait les corrections usuelles pour obtenir respectivement 650 et 720 facteurs de structure.

Les coordonnées approximatives des atomes de fer et de phosphore de la métastrengite, ainsi que celles d'un atome d'oxygène ont été trouvées par étude des sections de Patterson. Les autres atomes d'oxygène ont été placés de façon à assurer les liaisons entre le phosphore et le fer, les molécules d'eau étant provisoirement négligées. Cette hypothèse pour laquelle le facteur de reliabilité R était de 0,40 a été affinée à l'aide d'un programme d'essai et retouche écrit par l'auteur en collaboration avec M. Rimsky en Fortran II. L'étude des projections de densité électronique au cours de cet affinement a permis l'introduction des molécules d'eau et le facteur R a été abaissé à 0,24 pour les projections Oyz et xOz de la métastrengite.

Ces résultats ont été repris pour un affinement tridimensionnel par les moindres carrés sur le programme de Busing et Lévy qui a donné un facteur R de 0,12 pour la métastrengite et 0,16 pour la métavariscite. Les coordonnées numériques des atomes sont les suivantes :

Coordonnées atomiques.

	x.	y.	z.	β (Å²)
Métavariscite				
Al	0,406	0,3252	0,3073	0,67
P	−0,408	−0,3532	0,316	0,3
O_1	0,343	−0,318	0,232	0,3
O_2	−0,400	−0,284	0,476	0,5
O_3	−0,325	0,204	0,280	0,8
O_4	−0,390	0,486	0,332	0,4
H_2O (1)	0,390	−0,054	0,179	1,1
H_2O (2)	0,093	−0,136	0,148	1,6
Métastrengite.				
Fe	0,4075	0,3254	0,3086	0,68
P	−0,412	−0,351	0,3158	0,43
O_1	0,338	−0,324	0,232	1,05
O_2	−0,409	−0,274	0,470	1,05
O_3	−0,297	0,210	0,283	0,72
O_4	−0,384	0,497	0,333	1,04
H_2O (1)	0,394	−0,049	0,179	2,1
H_2O (2)	0,087	−0,132	0,431	1,7

Les deux minéraux sont composés d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres PO_4 liés par les quatre sommets à quatre octaèdres $MeO_4(H_2O)_2$; les molécules d'eau sont placées sur deux sommets adjacents de l'octaèdre. L'une des molécules d'eau est distante de 2,64 Å de deux atomes d'oxygène appartenant à des octaèdres voisins. Cette distance est intermédiaire entre les distances OH...O dans les sels acides (2,55 Å) et dans les sels neutres (2,70 Å). Les distances P-O sont comprises entre 1,50 et 1,55 Å (± 0,02 Å), tandis que les distances Al-O et Fe-O sont comprises respectivement entre 1,80 et 1,94 Å, d'une part et 1,94 et 2,12 Å (± 0,03 Å), d'autre part.

On peut comparer ces deux structures à celles des minéraux orthorhombiques qui leur sont dimorphes, la variscite, $AlPO_4$, $2H_2O$, et la strengite, $FePO_4$, $2H_2O$, et dont deux structures isomorphes ont été déterminées : celle de la scorodite, $FeAsO_4$, $2H_2O$ par R. Kiriyama et K. Sakuraï [2] (1949) et celle de $InPO_4$, $2H_2O$ par Mme R. C. L. Mooney-Slater [3] (1961). Ces minéraux orthorhombiques ont la symétrie du groupe d'espace P*bca*; les paramètres de la phase monoclinique sont liés à ceux de la phase orthorhombique par des relations simples et le groupe de symétrie monoclinique de la métavariscite et de la métastrengite est un sous-groupe de la symétrie orthorhombique.

Les atomes métalliques, de phosphore et d'arsenic ne sont pratiquement pas déplacés d'une structure à l'autre, tandis que les tétraèdres PO_4 subissent une rotation autour d'un axe $[010]_M$ passant par l'atome P et que les octaèdres sont plus déformés dans la phase monoclinique. On peut considérer la phase orthorhombique comme une syntaxie de la phase monoclinique.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) D. Mc CONNELL, *Amer. Mineral.*, 25, 1940, p. 719.
(2) R. KIRIYAMA et K. SAKURAI, *X Rays* (Japan), 5, 1949, p. 85.
(3) R. C. L. MOONEY-SLATER, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 11 et 1140.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Action d'un champ magnétique sur le spectre d'absorption à basse température d'un cristal moléculaire.* Note (*) de MM. **Marcel Bénarroche** et **André Schoumacher**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'action d'un champ magnétique sur un cristal d'hexaméthylbenzène, porté à 20°K, ne modifie pas son spectre d'absorption ultraviolet de façon mesurable. On peut cependant en déduire des renseignements relatifs à l'exciton de ce cristal.

Cette étude fait suite à une Note récente relative à la photoélectricité de cristaux aromatiques préalablement bombardés par des électrons [1] : la série quasi hydrogénoïde observée au début du spectre d'absorption de l'hexaméthylbenzène [2] semble bien être de nature excitonique.

Afin d'avoir des renseignements supplémentaires sur cet exciton quasi hydrogénoïde, s'il existe, nous avons étudié à 20°K, l'action d'un champ magnétique sur le spectre d'absorption de cette substance.

Dispositif expérimental. — Le montage optique est classique : le faisceau lumineux émis par une source à xénon (Osram XBO 2001) de 450 W, après passage dans un condenseur à eau (pour absorber l'infrarouge), tombe sur l'échantillon, placé dans un cryostat. Une lentille de silice forme l'image du cristal sur la fente d'entrée d'un spectrographe (Huet U. V. 120).

Le cryostat utilisé est dérivé de celui décrit par Pesteil et Philip [3]. Il a été modifié de façon à réduire l'encombrement de la partie inférieure, placée entre les pièces polaires de l'électroaimant, ce qui permet de soumettre le cristal à des champs magnétiques plus intenses.

Le champ magnétique est appliqué dans une direction normale à celle du faisceau lumineux. Il est créé par un électroaimant (Beaudoin type 402) qui, dans un entrefer réduit (21 mm entre pièces polaires) et en sur-intensité (90 A), fournit des inductions magnétiques de l'ordre de 2,8 Wb/m^2 (28 000 gauss).

Les spectres d'absorption du cristal, soumis ou non au champ magnétique, ont été photographiés à l'aide d'un cache qui, placé devant la fente d'entrée du spectrographe, permet d'obtenir côte à côte ces deux spectres, encadrés du spectre de l'arc au fer, sans déplacer le châssis photographique.

Résultats. — En utilisant des cristaux d'hexaméthylbenzène, dont l'épaisseur est telle qu'entre nicols croisés on observe des couleurs vives, on retrouve la série quasi hydrogénoïde déjà observée :

$$\nu' = 35\,327 - 3\,057/n^2 \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad [2].$$

Mais on n'arrive à déceler aucun éclatement ou élargissement des raies de la série, ce qui indique que l'effet Zeeman linéaire attendu est, sinon inexistant, du moins inférieur aux possibilités expérimentales.

Par contre, il nous a semblé observer de très légers déplacements vers les grandes énergies pour les raies relatives à de grands nombres quantiques ($n > 8$). Ceci suggère l'existence d'un effet Zeeman quadratique. Mais ces déplacements, très faibles, n'ont pu être évalués et sont toujours inférieurs à l'incertitude de la mesure.

Discussion. — Les résultats précédents ne sont qu'apparemment négatifs, car on peut, en fait, les utiliser pour obtenir des renseignements relatifs à l'exciton de l'hexaméthylbenzène, en particulier concernant sa masse réduite μ et les masses effectives m_e et m_t de l'électron et du trou. Ces quantités interviennent en effet dans l'expression :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t} \quad (^1). \tag{1}$$

Elles interviennent aussi dans l'évaluation du dédoublement Zeeman linéaire [5] qui, en M. K. S. A., s'écrit

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t}\right) e.h.\mathcal{B}, \tag{2}$$

$\mathcal{B}$ étant l'induction magnétique, exprimée en Wb/m^2.

Cette relation ne peut pas être utilisée telle quelle puisque aucun dédoublement n'a été observé. On peut donc seulement dire que l'effet Zeeman linéaire, s'il existe, est inférieur au pouvoir séparateur du spectrographe, soit environ $2\,cm^{-1}$ dans la région étudiée.

De plus, on sait que la constante B de la relation quasi hydrogénoïde :

$$\nu' = A - \frac{B}{n^2} \tag{3}$$

représente l'énergie d'ionisation du niveau $n = 1$ de l'exciton et s'exprime par la formule :

$$B = \frac{R}{\varepsilon^2}\frac{\mu}{m} \tag{4}$$

et que le rayon r_n du $n^{\text{ième}}$ niveau excitonique vaut :

$$r_n = a_0 . n^2 . \varepsilon \frac{m}{\mu}, \tag{5}$$

où : R est la constante de Rygdberg; m, la masse de l'électron libre; a_0, le rayon de la première orbite de Bohr (0,53 Å); ε est la constante diélectrique du milieu par rapport au vide, qui intervient dans l'évaluation de l'énergie potentielle de l'exciton. Knox [6] a montré que cette constante est définie différemment selon que r_n est supérieur ou inférieur à un rayon de transition r_t donné par la formule :

$$r_t = \sqrt{\frac{h}{2\pi}\mu.\nu}, \tag{6}$$

où ν est de l'ordre des fréquences optiques.

Si $r_n > r_L$, ε est la constante diélectrique statique relative de la substance; si $r_n < r_L$, ε est approximativement le carré de l'indice de réfraction.

La constante diélectrique statique relative a été déterminée pour des cristaux d'hexaméthylbenzène analogues à ceux utilisés lors de l'étude spectroscopique : ε est déterminée à partir de la mesure à 20°K de petits condensateurs formés par écrasement entre deux électrodes planes d'une goutte de substance fondue. Il faut tenir compte de plusieurs facteurs correctifs, tels que le non parallélisme des deux électrodes et la présence de bulles gazeuses dans la masse du diélectrique. On trouve ainsi pour l'hexaméthylbenzène à 20°K, une constante diélectrique statique, relative :

$$\varepsilon = 3{,}9 \pm 0{,}2.$$

En portant ce résultat dans la relation (4), et compte tenu de la valeur de B, on trouve :

$$\frac{\mu}{m} = 0{,}42 \pm 0{,}05.$$

L'utilisation de la constante diélectrique statique, et non du carré de l'indice de réfraction, se trouve justifiée *a posteriori* car, avec $\mu = 0{,}42 . m$, l'application des formules (5) et (6) donne :

$$r_n = 9{,}5 . a_0 . n^2 = 5{,}0 . n^2 \text{ Å}$$

et

$$r_L = 39 a_0 = 21 \text{ Å}.$$

Ce qui montre que, sauf pour les niveaux $n = 1$ et $n = 2$, r_n est supérieur à r_L. C'est donc bien la constante diélectrique statique qui intervient.

Dans ces conditions, compte tenu de ce que $|(1/m_e) - (1/m_t)|$ est inférieur ou égal à $1/\mu = 2{,}38 . m$, la formule (2) permet de calculer, en cm^{-1}, la limite supérieure du dédoublement Zeeman linéaire :

$$\Delta\nu' \leqq 3{,}1 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans le cas le plus favorable ($\Delta\nu' = 3{,}1 \text{ cm}^{-1}$), on devrait donc percevoir un dédoublement des raies dû à l'effet Zeeman linéaire. Ce dédoublement n'ayant pas été observé, on en déduit que, s'il existe, il est inférieur aux possibilités de résolution du spectrographe, soit :

$$\Delta\nu' < 2 \text{ cm}^{-1}.$$

La quantité $(1/m_e)$—$(1/m_t)$ est ainsi limitée plus étroitement que précédemment :

$$\left| \frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_t} \right| < 1{,}5 . m.$$

Compte tenu de (1), ceci implique que m_e et m_t soient tous deux compris entre $0{,}5\, m$ et $2{,}3\, m$. On note que ces valeurs sont du même ordre de

grandeur que celles trouvées pour le sulfure de cadmium ([7]) et pour l'argon ([8]).

Quant au déplacement des raies vers les grandes énergies, dû au diamagnétisme de l'exciton (effet Zeeman quadratique), Knox ([9]) a montré qu'il suit une loi dont l'expression en M. K. S. A. est :

$$\Delta E = \frac{e^2}{8\mu} r_n^2 . \mathcal{B}^2. \qquad (7)$$

Ce qui permet ici de prévoir un déplacement :

$$\Delta\nu' = 7,9 . 10^{-4} . n^4 \quad (\text{cm}^{-1}).$$

On voit que ce déplacement ne pourrait être perceptible que pour les niveaux n d'ordre au moins égal à 8. Or ces niveaux, bien que visibles, sont flous et assez faibles, ce qui conduit à une détermination peu précise et explique qu'on n'ait pu mesurer leur déplacement avec certitude.

Conclusion. — Si l'effet Zeeman (linéaire ou quadratique) n'est pas perceptible avec certitude pour le spectre de l'hexaméthylbenzène, on ne peut nullement conclure à son inexistence. En effet, rien ne prouve qu'avec un dispositif expérimental plus puissant (inductions magnétiques de l'ordre de 10 Wb/m^2 et spectrographe à plus fort pouvoir de résolution) on ne pourrait pas le mesurer. Notre résultat négatif fournit des indications sur l'exciton de l'hexaméthylbenzène :

— masse réduite : $\mu = 0,42 . m$;

— masses effectives du trou et de l'électron :

$$0,5 . m < m_e, \ m_t < 2,3 . m ;$$

— rayons des orbites :

$$r_n \sim 5,0 . n^2 \quad (\text{Å}).$$

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) M. Benarroche, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1606.
([2]) M. Benarroche, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1944.
([3]) P. Pesteil et R. Philip, *Cryogenics*, 1, 1960, p. 49.
([4]) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 191.
([5]) A. G. Samoilovich et L. L. Korenblit, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 43.
([6]) R. S. Knox, *Sol. State Phys.*, Suppl. 5, 1963, p. 49.
([7]) R. S. Knox, *Sol. State Phys.*, Suppl. 5, 1963, p. 85.
([8]) R. S. Knox, *Radiation Research*, 20, 1963, p. 77.
([9]) R. S. Knox, *Sol. State Phys.*, Suppl. 5, 1963, p. 81.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 1,
Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude des propriétés photoélectriques du potassium pur, préparé et conservé dans l'ultravide.* Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry**, **Henri Dormont**, **Robert Evrard** et **René Perrin**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des couches épaisses de potassium, préparées et étudiées sous une pression inférieure à 10^{-10} mm de mercure et à la température de 77°K, présentent des propriétés photoélectriques bien reproductibles.

Ces couches n'évoluent pas en 20 h. Elles présentent une sensibilité dite « spectrale » mais pas de sensibilité vectorielle. Un réchauffement à 195°K fait apparaître cette dernière.

Le seuil de photoémission se situe à 5195 Å et le travail de sortie au zéro absolu, déterminé par la méthode de Fowler est égal à 2,39 eV.

La photoémission de couches de potassium épaisses a été étudiée au moyen de l'installation à ultravide qui a servi à l'étude des propriétés photoémissives du césium [1].

Le potassium utilisé, provenant de deux fournisseurs différents qui le donnent comme chimiquement très pur (99,97 %), est dégazé et purifié par distillation à reflux pendant 7 h sous une pression inférieure à quelques 10^{-10} mm de mercure. En fin d'opération, l'alcalin est recueilli dans des ampoules scellées qui servent à la fabrication des photocathodes. Ces dernières sont formées dans l'ultravide par évaporation à partir d'une

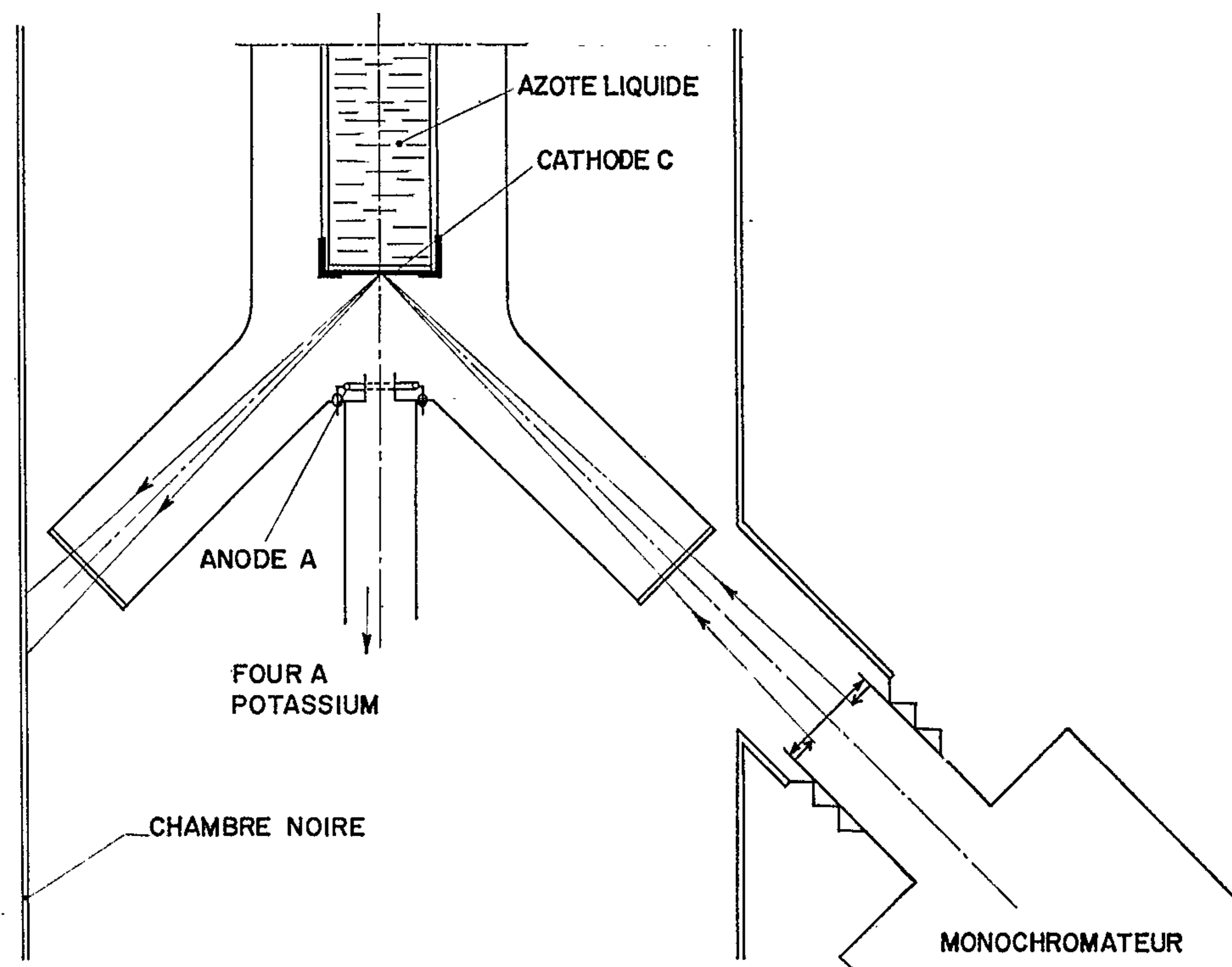


Fig. 1. — Dispositif de mesure.

source de potassium, chauffée à 140° C : à cette température, plus élevée de 30° que celle qui était employée dans le cas du césium, la pression de vapeur du potassium est environ trois fois plus faible que celle du césium à 110°. Pour ne pas allonger la durée de préparation nous avons utilisé des surfaces d'évaporation trois fois plus grandes. Il n'est pas possible

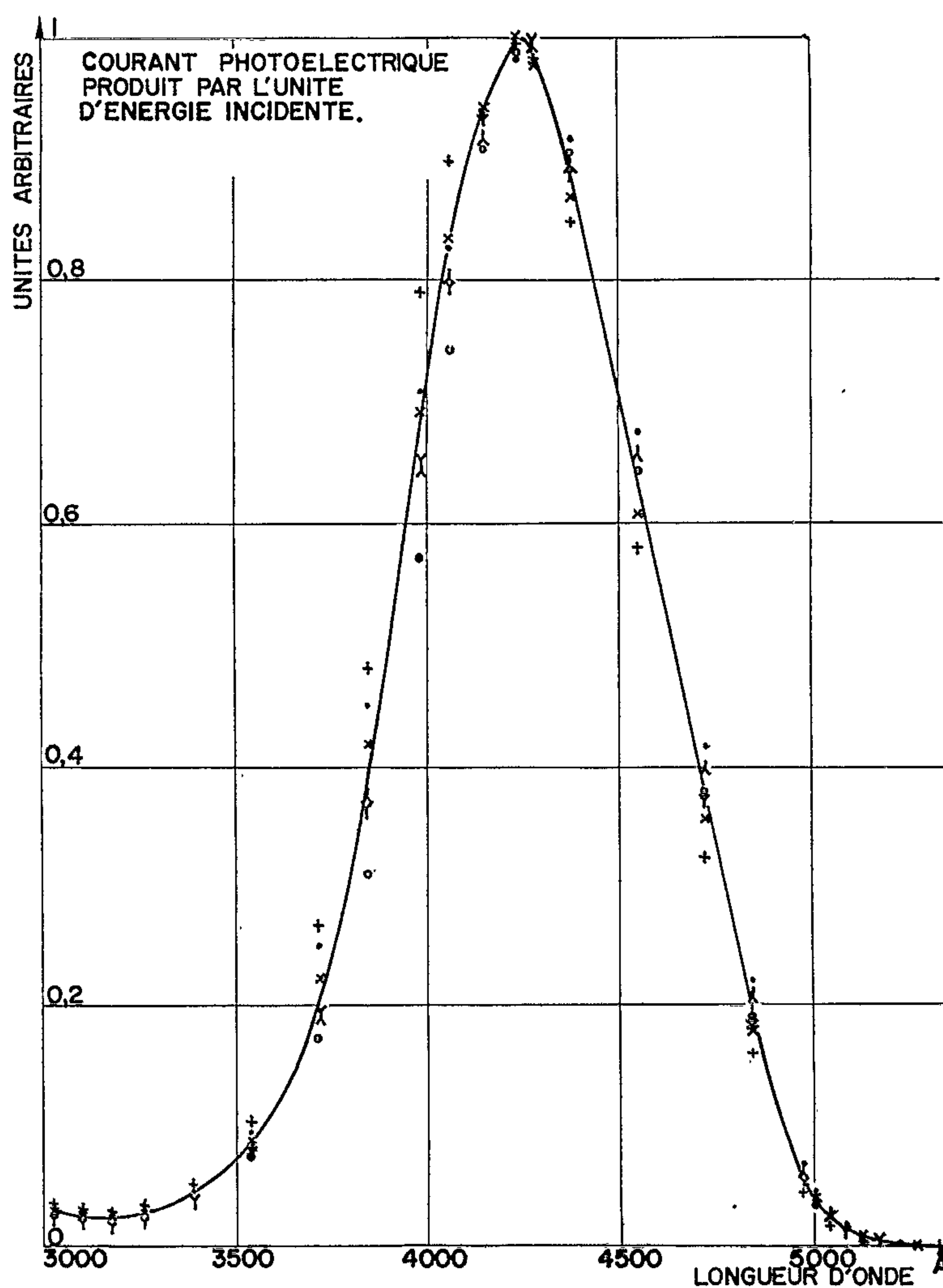


Fig. 2. — Répartition spectrale de la sensibilité photoélectrique de six couches épaisses de potassium.

de songer à dépasser la température de 140°C sans introduire des risques de pollution par réaction chimique avec l'enveloppe.

Le métal se condense sur un support de verre optiquement poli, maintenu en permanence à la température de 77°K (refroidissement à l'azote liquide), et disposé dans la cellule de mesure conformément à la figure 1. Une différence de potentiels constante, et suffisante pour saturer le courant photoélectrique (130 V) est établie entre une anode filiforme en tungstène

dégazée A et la couche C qui est éclairée sous une incidence de 45° par le rayonnement issu d'une lampe à iode éclairant l'entrée d'un monochromateur en quartz faiblement dispersif (type Desvignes).

L'énergie fournie par cette source a été étalonnée en fonction de la longueur d'onde par une méthode classique utilisant un récepteur non

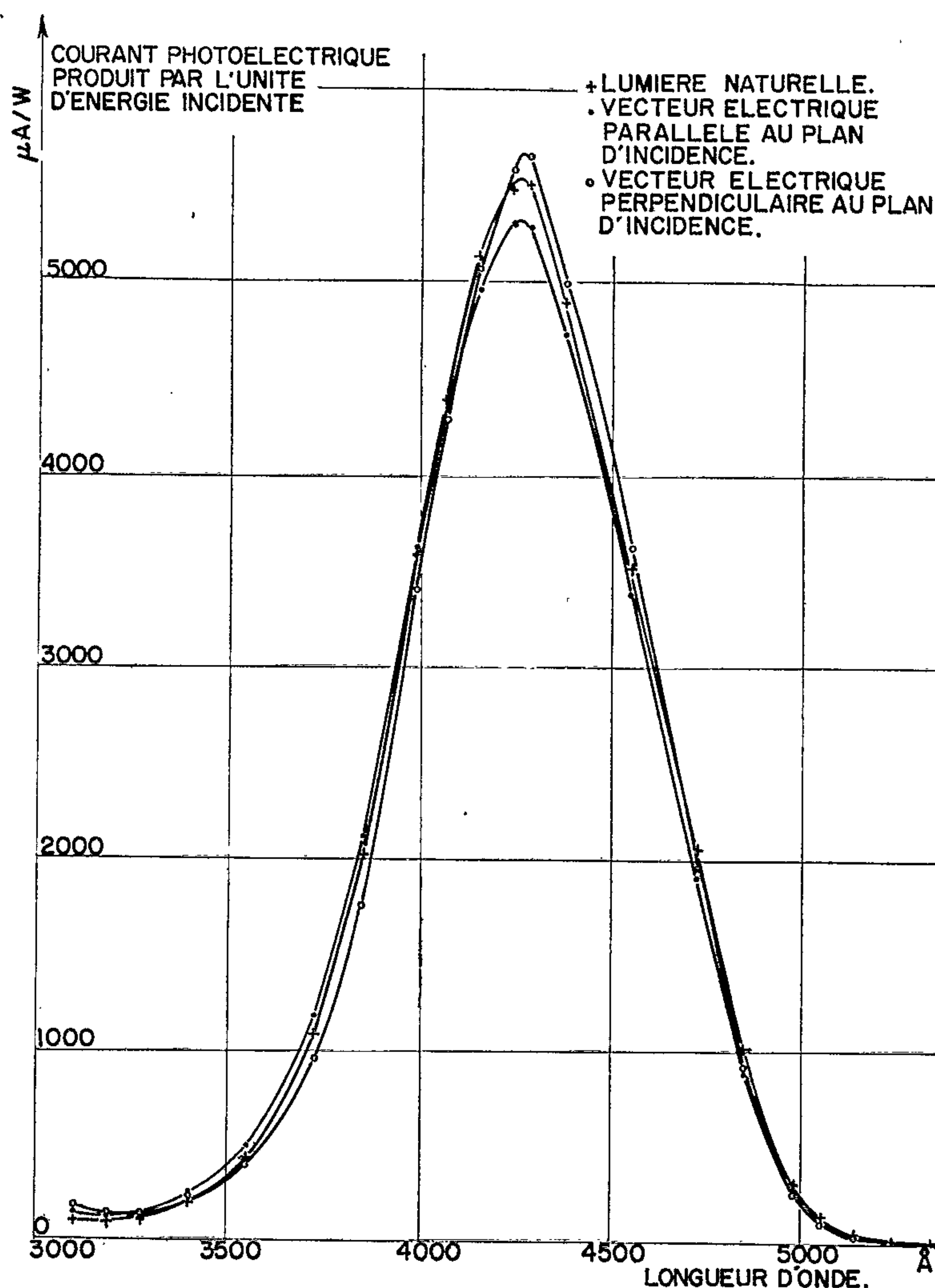


Fig. 3. — Sensibilité photoélectrique d'une couche de potassium en lumière naturelle et en lumière polarisée.

sélectif; l'alimentation est stabilisée avec une précision suffisante pour ne pas perturber les mesures.

L'ensemble des résultats est résumé par la figure 2 qui se rapporte aux propriétés de six photocathodes étudiées pendant l'heure qui suit la préparation de chacune d'elles. Pendant toutes les opérations de préparation et de mesure, les pressions demeurent toujours inférieures à 10^{-10} mm de mercure, ce qui suffit pour que les couches restent sans

pollution décelable pendant la durée nécessaire. Leur épaisseur est de l'ordre de 4 μ; pour l'une d'entre elles le temps d'évaporation a été prolongé jusqu'à obtention d'une épaisseur d'environ 30 μ sans qu'aucune différence puisse être décelée dans les propriétés photoélectriques. On est donc assuré d'avoir affaire à un matériau massif.

Pour tracer la figure 2, on a ramené à l'unité les maximums des six courbes de sensibilité spectrale à énergie constante. Les variations de ces maximums, d'une cellule à l'autre, ne dépassent jamais 30 % ([2]). On constate que la distribution spectrale semble, aux erreurs près, parfaitement reproductible d'une photocathode à l'autre; les variations de valeur absolue restent à expliquer sans qu'il soit possible de recourir à une pollution.

Contrairement à ce qui a été observé pour le césium, aucune évolution des couches conservées à la température de 77°K n'a été décelée pendant des intervalles de temps de 20 h. On n'a pas non plus observé d'effet de l'orientation du plan de polarisation du rayonnement excitateur par rapport au plan d'incidence : alors que la sensibilité dite *spectrale* existe sur nos couches, la sensibilité *vectorielle* n'a pu être mise en évidence (*fig.* 3). Nous avons vérifié, depuis la publication de la Note ([1]), que la situation est exactement la même pour les couches de césium. La différence qui subsiste entre les sensibilités en lumière naturelle et en lumière polarisée orientée parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence est peut-être liée à une différence de pouvoir réflecteur. Nous n'avons pas encore mesuré ce dernier.

Par contre, si on laisse se réchauffer dans l'ultravide une couche préparée à 77°K jusqu'à une température de 195°K (mélange carboglace-alcool éthylique) on constate l'apparition d'une sélectivité vectorielle marquée en un temps (au plus 30 mn) trop court pour qu'on puisse incriminer une pollution. Nous continuons l'étude de ce phénomène.

Le seuil apparent de photoémission à 77°K se situe, pour les couches préparées dans les conditions que nous avons décrites, au voisinage de 5 300 Å. La méthode graphique de Fowler ([3]) donne un travail de sortie au zéro absolu égal à $2{,}39 \pm 0{,}01$ eV et un seuil de photoémission de 5195 ± 20 Å. Comme pour le césium, les énergies de seuil que nous trouvons sont supérieures à celles qui ont été publiées précédemment ([4]).

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 143.

([2]) Cette procédure avait déjà été employée dans le cas du césium, précision qui a été omise dans la Note citée en référence.

([3]) *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.

([4]) Ives, *J. Opt. Soc. Amer.*, 8, 1924, p. 551 : 2,0 eV; Suhrmann et Schallamach, *Z. Physik*, 91, 1934, p. 775 : 2,12 eV; Olpin, cité par Hughes et Dubridge, *Photoelectric Phenomena*, 1932 et Brady, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 613 : 2,24 eV; Mayer, *Ann. Phys.*, 29, 1937, p. 129 : 2,26 eV.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées, 3, avenue Descartes, route départementale 94, Limeil-Brévannes, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Luminescence différée des acides aminés aromatiques dans l'acide borique.* Note (*) de MM. **Régis Guermonprez**, **René Santus** et **Marius Ptak**, présentée par M. Francis Perrin.

Des verres d'acide borique contenant des acides aminés aromatiques ou du phénol et irradiés par un rayonnement ultraviolet à — 196°C, émettent par réchauffement, une luminescence jusqu'à + 100°C. La composition spectrale de cette émission est analogue à celle de la phosphorescence. La forme des courbes dépend du traitement subi par le verre.

A l'état solide, les acides aminés et aromatiques irradiés à basse température par des rayons X ou ultraviolets [(1) à (4)] émettent une thermoluminescence caractéristique. Dans ce dernier cas, Weissbluth et ses collaborateurs ont montré que l'émission se faisait à partir du premier état excité triplet. Peu de précisions sont cependant obtenues sur les espèces photochimiques formées et il est difficile de tirer des conclusions sur le rôle des résidus aromatiques dans la photolyse des protéines. L'étude de l'irradiation des verres d'acide borique contenant des acides aminés nous a permis d'obtenir des résultats par l'étude de la luminescence différée émise au cours du réchauffement de ces verres irradiés à basse température.

Résultats. — Pour les trois composés étudiés : tryptophane, tyrosine et phénol, on observe après une irradiation monochromatique de 1 mn à — 196°C une luminescence différée dans un intervalle allant de — 196 à + 100°C. Les caractéristiques de cette émission sont les suivantes :

1° *A* — 196°C. — Après l'extinction de la phosphorescence normale, il subsiste une luminescence de longue durée dont la cinétique est rigoureusement d'ordre 2 (*fig.* 1).

2° *De* — 196°C *à la température ordinaire.* — En commençant le réchauffement dès l'extinction de la phosphorescence et en choisissant une vitesse élevée (de l'ordre de 150°C/mn) on enregistre une courbe d'émission sans structure, dont la forme et la position varient en fonction du traitement préalable qu'a subi le verre (*fig.* 2).

Cette émission a une composition spectrale pratiquement identique à celle de la phosphorescence (*fig.* 3) c'est-à-dire qu'elle se fait à partir du premier triplet de la molécule d'acide aminé. Le taux élevé de recombinaison à — 196°C et la sensibilité encore limitée du montage expérimental expliquent la nécessité d'utiliser une vitesse de réchauffement élevée. La durée de vie non négligeable de l'état triplet, la disposition inconnue des pièges, les inhomogénéités de la température au sein de l'échantillon rendent prématurée une interprétation quantitative des courbes obtenues.

3° *De la température ordinaire à* + 100°C. — Si l'on continue à chauffer l'échantillon on enregistre une seconde émission d'intensité relativement

plus faible et dont la courbe ne présente pas davantage de structure. Nous avons établi la variation de l'intensité de phosphorescence d'un échantillon non irradié en fonction de la température (*fig.* 4). Cette variation montre qu'en fait, cette seconde émission correspond à un nombre de recombinaisons de 15 à 20 fois supérieur à celui de l'émission précédente.

L'irradiation d'un verre à la température ordinaire conduit à une émission identique à celle obtenue par réchauffement des verres irradiés à — 196°C. L'intensité et la position relatives des courbes correspondant aux deux types d'émission varient en fonction du traitement subi par le verre (*fig.* 5) : le pompage sous vide ou le chauffage jusqu'à 100°C conduisent à une augmentation relative du pic d'émission « basse température ». C'est-à-dire que les phénomènes de recombinaison radiative

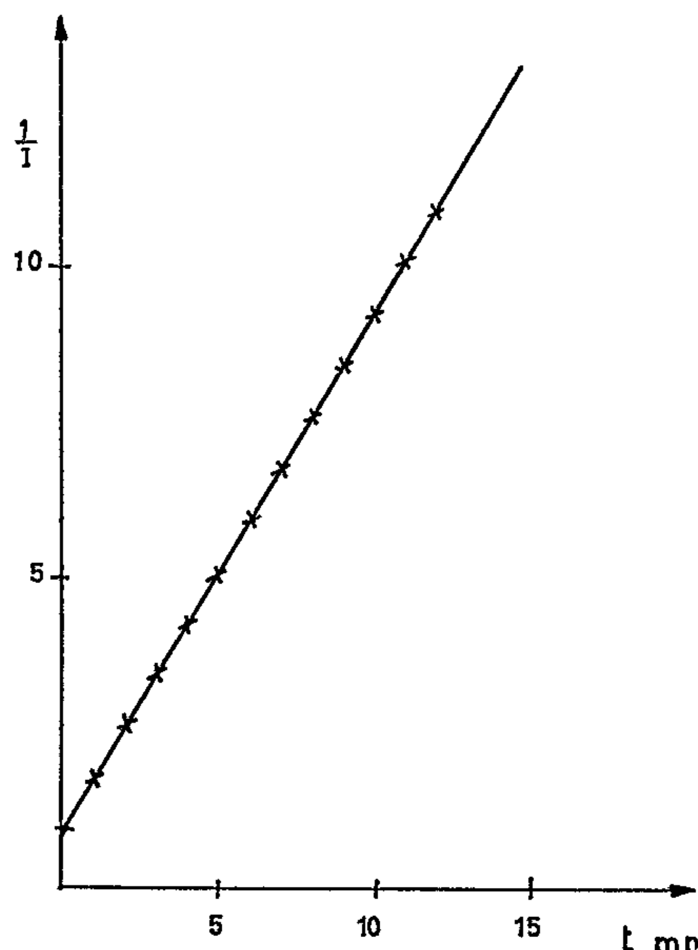


Fig. 1. — Cinétique de la luminescence différée à — 196°C.

dépendent essentiellement de la teneur en eau résiduelle du verre. Une étude plus complète de la structure de ces verres et de leur teneur en eau est donc maintenant entreprise.

Discussion. — *a*. Des résultats pratiquement identiques ont été obtenus avec des verres contenant des carbures aromatiques analogues à ceux utilisés par Joussot-Dubien ([6]).

b. Il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus en absorption, en émission, en résonance paramagnétique électronique et en émission différée ([8]). Pour le moment il est cependant difficile d'en faire une comparaison quantitative.

c. dans les conditions expérimentales réalisées, la photodissociation (désamination des acides aminés) ne peut se faire qu'avec un rendement

faible. Les résultats sont en faveur de l'existence d'un photoproduit unique et de plusieurs sortes de pièges, plutôt que de plusieurs photoproduits. Examinons le cas de la photoéjection d'électrons :



$$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + \bar{e}.$$

Cette réaction est plus facile en milieu basique pour les composés comportant une fonction phénol. Elle est également possible pour les

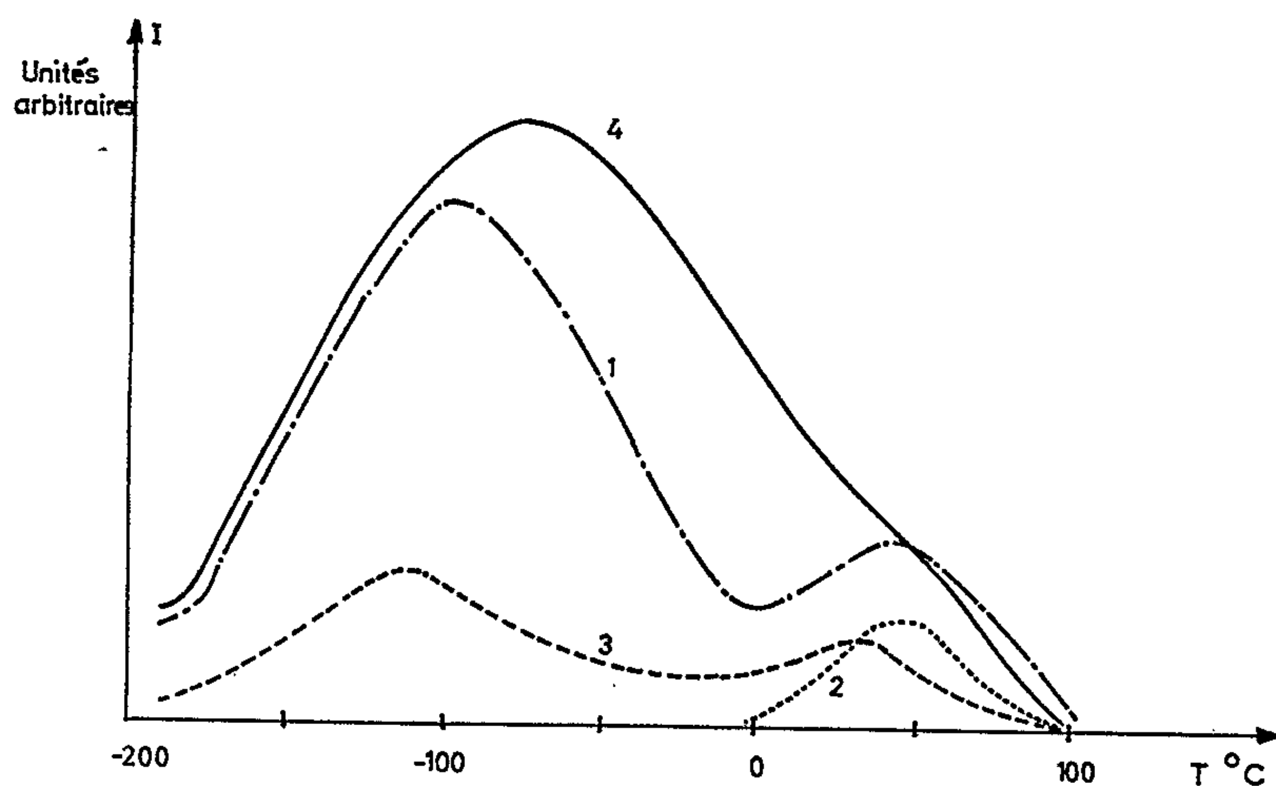


Fig. 2. — Luminescence différée du tryptophane dans l'acide borique en fonction des conditions d'irradiation.

— · — 1, échantillon irradié, 1 mm à — 196°C;
.... 2, échantillon irradié, 30 mn à 20°C;
- - - - - 3, échantillon irradié, 30 mn à 20°C puis 1 mn à — 196°C;
——— 4, échantillon 3 restauré puis irradié à nouveau 1 mn à — 196°C.

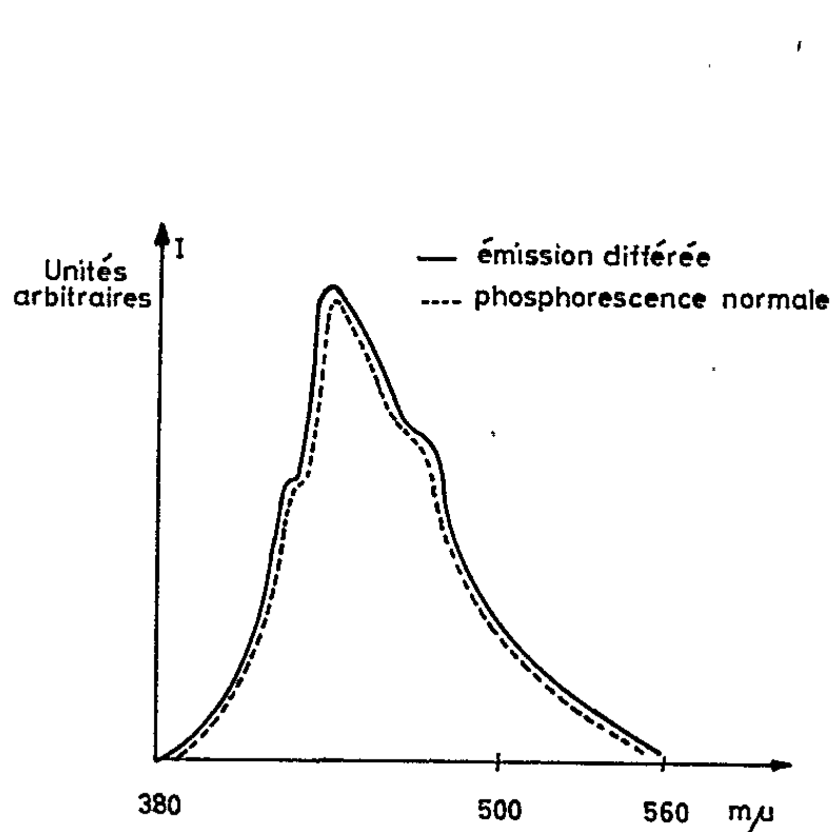


Fig. 3. — Répartition spectrale de l'émission différée du tryptophane dans l'acide borique.

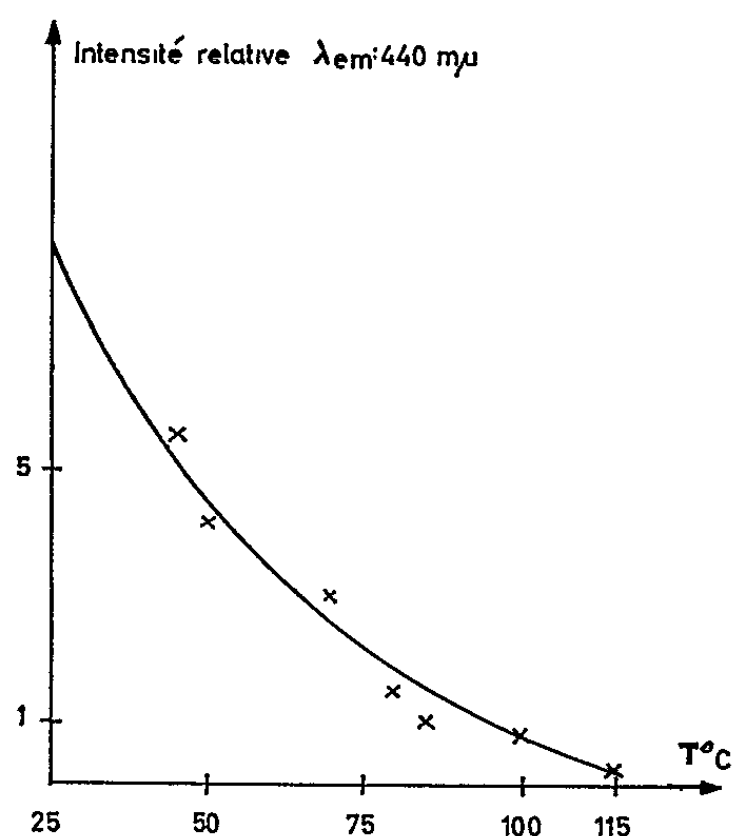


Fig. 4. — Intensité de phosphorescence en fonction de la température du phénol dans l'acide borique.

dérivés indoliques (7). L'électron peut être piégé de différentes façons :

— par les ions $H^+(H^+ + BO_2^-)$: $H^+ + \bar{e} \rightarrow \dot{H}$;

— par les molécules de soluté : $A + \bar{e} \rightarrow \dot{A}$;

— par les molécules d'eau : électron hydraté;

— par les groupements amino dans le cas des acides aminés;

— par d'autres sites.

Les atomes $\dot{H}$ donnent un signal de R. P. E. stable dans le temps à — 196°C (comparativement à la cinétique d'émission à cette même température) ils ne sont stables que dans un domaine étroit de température et il n'y a pas sur la courbe de luminescence de pic net correspondant à leur disparition.

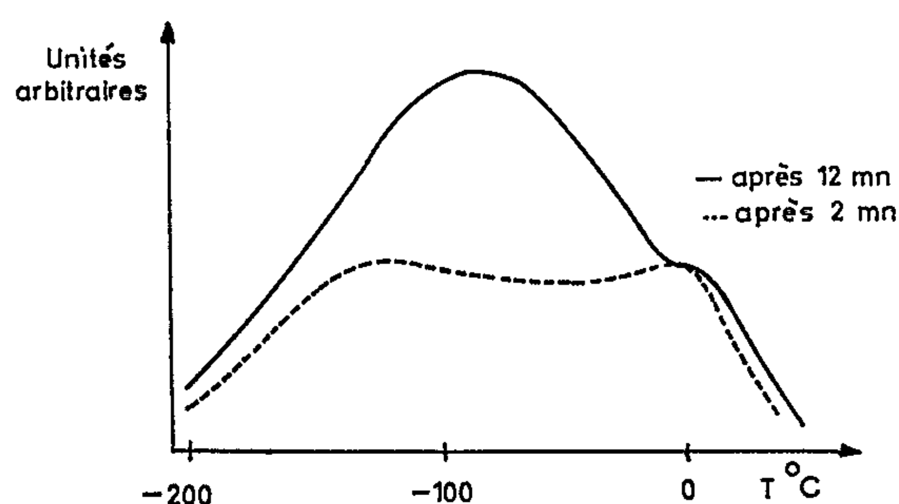
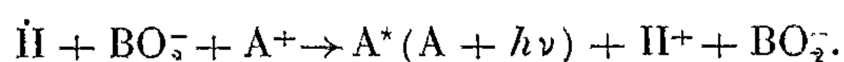


Fig. 5. — Influence de la durée du dégazage sur la luminescence différée du tryptophane dans l'acide borique.

On peut donc exclure une recombinaison réversible du type



$$\dot{H} + BO_2^- + A^+ \rightarrow A^*(A + h\nu) + H^+ + BO_2^-.$$

On peut envisager la formation d'hydrogène moléculaire ou une réaction avec des molécules ou des ions du soluté.

En ce qui concerne les autres mécanismes de recombinaison, nous ne pourrons les préciser qu'en obtenant une meilleure résolution des courbes d'émission et par l'étude de la structure des verres et de leur teneur en eau.

En conclusion, ce phénomène de luminescence différée complète les résultats obtenus sur la thermoluminescence des cristaux moléculaires par d'autres auteurs; il a l'avantage de décrire une propriété photochimique de la molécule isolée.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) C. J. Weinberg, D. R. Nelson, J. G. Carter et L. G. Augenstine, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2869.

(2) S. Prydz et T. Rogeberg, *Physica Norvegica*, 1, 1964, p. 227.

(3) J. E. Gill et M. Weissbluth, *Biopolymers, Symposia* n° 1, 1964, p. 433.

(4) M. Weissbluth, R. E. Steele et E. P. Day, *Photochem. Photobiol.*, 4, 1965, p. 147.

(5) R. Santus, R. Guermonprez et M. Ptak, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 117.

(6) J. Joussot-Dubien et R. Lesclaux, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1631.

(7) H. Linschitz, M. G. Berry et D. Schweitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5833.

(*Laboratoire de Biophysique du Muséum national d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des courbes d'excitation de la réaction* $^{12}C(t, \alpha_0)^{11}B$. Note (*) de MM. **Raymond Seltz**, **Claude Gérardin**, **Michel Wéry** et Mme **Denise Magnac-Valette**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons déterminé les courbes d'excitation de la réaction $^{12}C(t, \alpha_0)^{11}B$ à divers angles avec des tritons incidents dont l'énergie variait de 1,350 à 3,400 MeV.
Huit des niveaux excités du noyau composé ^{15}N trouvés par d'autres réactions sont confirmés par nos résultats.

Gutsche (1) a étudié les excitations de la réaction $^{12}C(t, \alpha_0)^{11}B$ dans le domaine d'énergie incidente comprise entre 0,8 et 2,025 MeV et aux angles $\theta_{Lab} = 90$, 150 et 163°. Nous nous sommes proposé de compléter ces mesures.

1. *Données expérimentales.* — Ce travail a été effectué au Van de Graaff de 3 MeV du C. R. N. de Strasbourg. La bouteille alimentant la source d'ions (2) contient 15 Ci de tritium dilués dans l'hélium dans un rapport de 3/1000 en volume. Dans ces conditions, l'accélérateur fournit un faisceau de tritons analysé et diaphragmé d'une intensité de l'ordre de 0,05 μA pendant environ 160 h.

Les particules α sont détectées par des jonctions Radiotechnique type BPY 20 A suivies d'ensembles d'amplification du type Ortec 103-203.

Un mélangeur suivi d'un convertisseur CA 12, associé à un aiguilleur du type AP 32 permet d'obtenir simultanément l'enregistrement de huit spectres d'énergie à 512 canaux dans un sélecteur Intertechnique à 4 096 canaux.

Notre ensemble expérimental a été contrôlé par la mesure de la courbe d'excitation de la réaction $^{19}F(p, \alpha_0)^{16}O$ bien connue dans la littérature [(7) à (8)]. L'accord est excellent avec les résultats de R. L. Clarke (3).

2. *Résultats.* — Nous avons mesuré simultanément à quatre angles : $\theta_{Lab} = 45$, 80, 105 et 165°, les courbes d'excitation entre 1,4 et 3,350 MeV de la réaction $^{12}C + t \rightarrow {}^{11}B + \alpha_0 + 3,857$ MeV.

La cible de carbone autoportée utilisée dans notre mesure avait une épaisseur d'environ 5 keV pour des protons de 1 MeV. Cette épaisseur a été déterminée par le déplacement du pic de résonance de $^{27}Al(p, \gamma)^{28}Si$ à 992 keV d'énergie incidente. Les courbes sont données pour une charge effective incidente de 2.10^{-5} Cb.

Le tableau donne la comparaison entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres réactions et par différents auteurs dans la même région

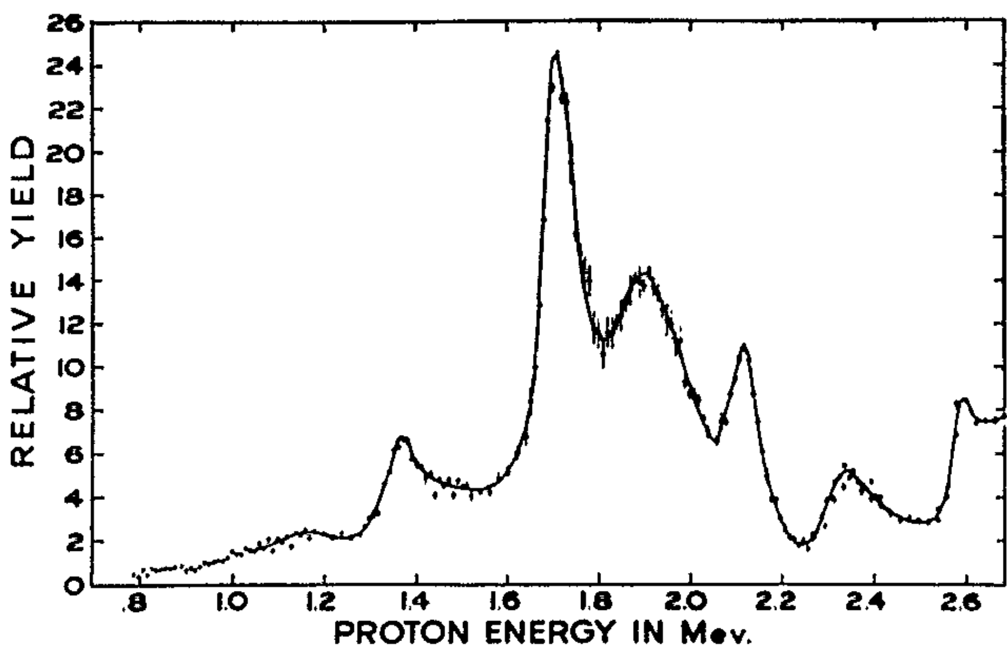


Fig. 1. — Résultats de R. L. Clarke.

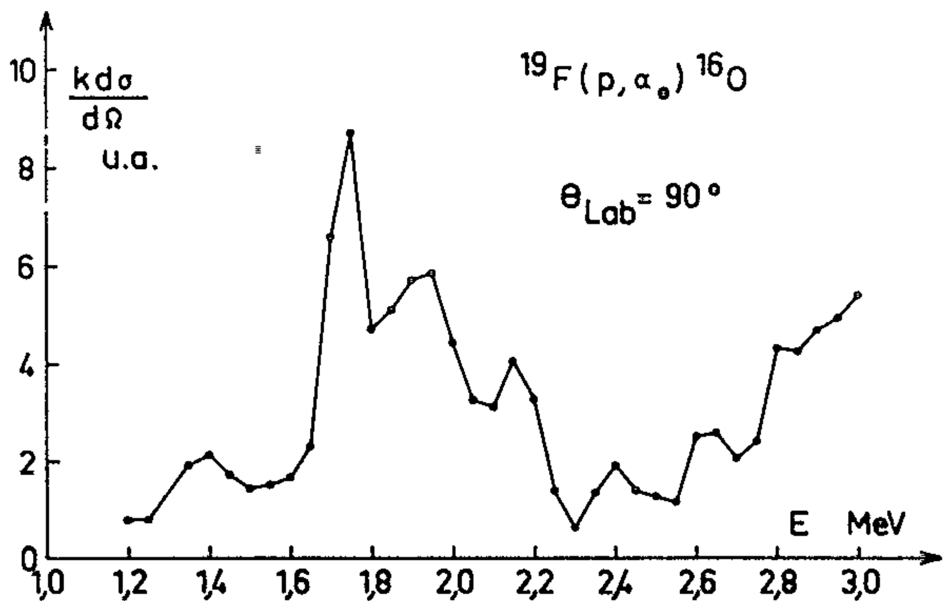


Fig. 2. — Nos résultats.

Courbe d'excitation de la réaction $^{19}F(p, \alpha)^{16}O$ à 90°.

Tableau comparatif des résultats expérimentaux.

$^{12}C(t, \alpha_0)^{11}B$ (a).	$^{12}C(t, n)^{14}N$ (b).	$^{13}C(d, p)^{14}C$, $^{13}C(d, n)^{14}N$, $^{13}C(d, t)^{12}C$. $^{13}C(d, \alpha)^{11}B$ (c).	$^{14}N(n, \alpha)^{11}B$ (d).
16,15 ± 0,06	16,20 ± 0,02 [8]	–	16,24 [13]
16,31 ± 0,05	16,33 ± 0,02 [8]	–	16,38 [12], [13]
16,49 ± 0,03	16,43 ± 0,02 [8]	16,47 [7]	–
Absent	16,58 ± 0,02 [8]	–	16,59 [12], [13]
16,65 ± 0,03	16,67 ± 0,02 [8]	16,70 [9], [10]	16,67 [12], [13]
16,77 ± 0,03	16,77 ± 0,05 [8]	–	–
16,85 ± 0,03	–	16,89 [10]	16,95 [12]
17,14 ± 0,05	–	17,10 [11]; 17,22 [11]	

(a) Nos résultats.
(b) Vatset [8].
(c) Valckx [7]; Koudijs [9]; J. E. Richardson [10]; Marion [11].
(d) Gabbard [[12], [13]].

d'excitation de l'azote 15. La plupart des niveaux que nous n'avons pas observés ont été mis en évidence par la réaction $^{14}N(n, \alpha_0)^{11}B$. La majeure partie des résonances que nous avons trouvées figurent une ou plusieurs fois dans la littérature. Par exemple, les résultats de $^{12}C(t, n)$ se retrouvent dans nos expériences sauf le niveau de 16,58 MeV.

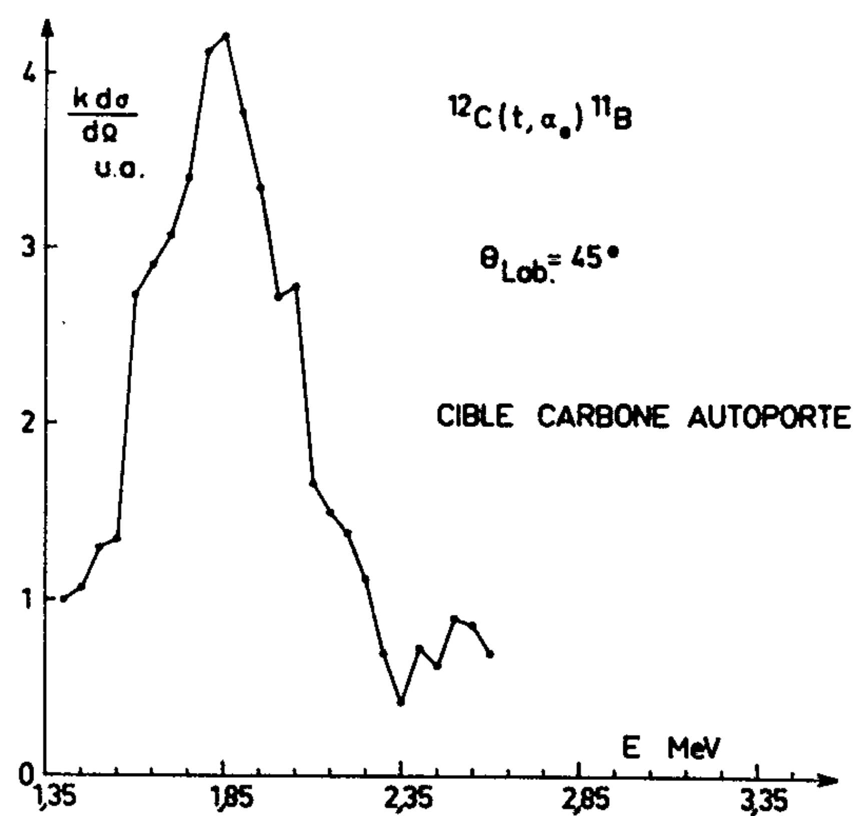


Fig. 3.

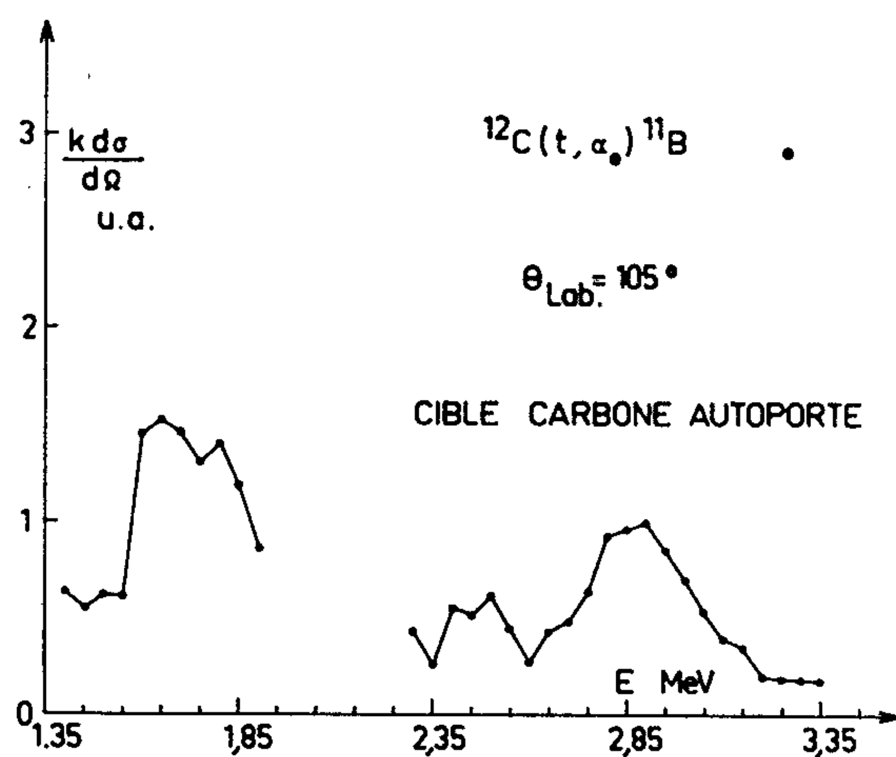


Fig. 4.

Courbe d'excitation de la réaction $^{12}C(t, \alpha)^{11}B$ à 90° (nos résultats).

Si cette réaction n'a pas permis de trouver de nouveaux niveaux excités de l'azote 15, elle s'avère cependant intéressante car elle est plus abondante que les autres réactions induites par particules chargées permettant d'atteindre la même région d'excitation dans le noyau composé.

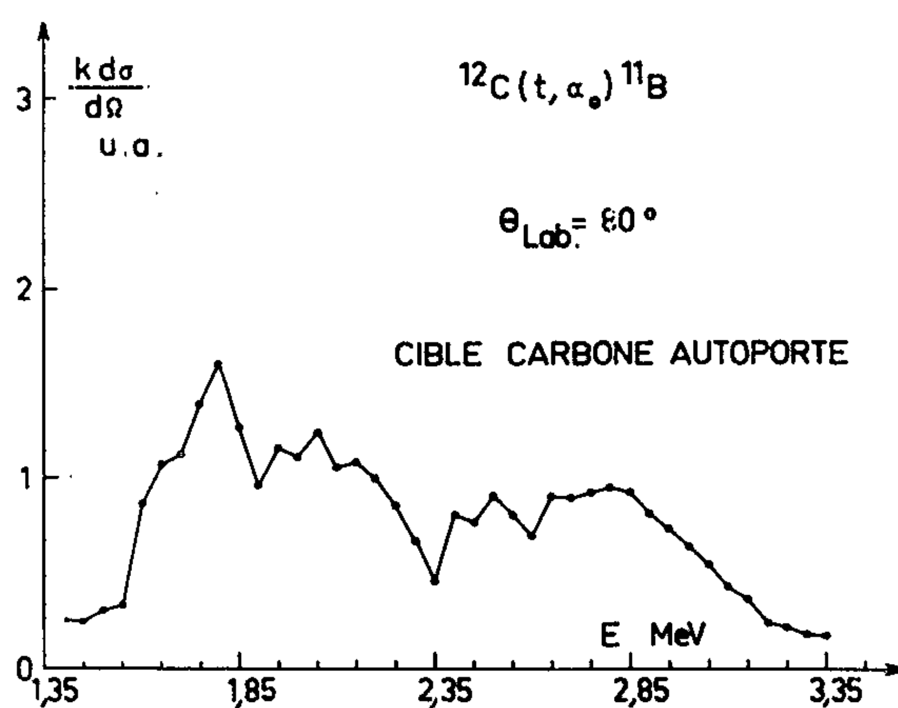


Fig. 5.

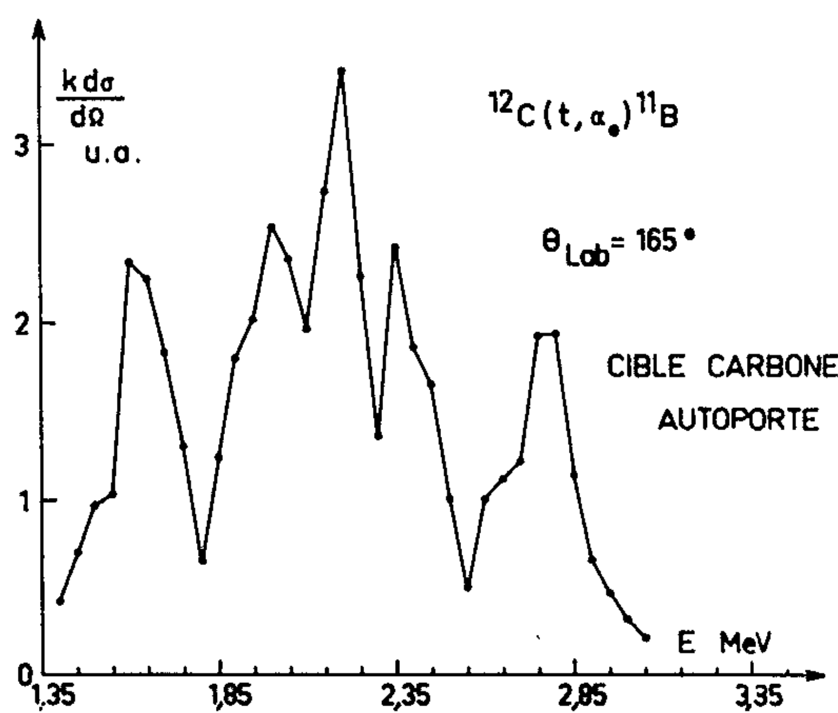


Fig. 6.

Courbe d'excitation de la réaction $^{12}C(t, \alpha)^{11}B$ à 90° (nos résultats).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) G. D. GUTSCHE, H. D. HOLMGREN, L. M. CAMERON et R. L. JOHNSTON, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 648.
(2) D. MAGNAC-VALETTE, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 449.
(3) R. L. CLARKE, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 155.
(4) W. A. RANKEN, T. W. BONNER et J. H. MACCRARY, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 15.
(5) AKIRA ISOYA, H. OHMURA et T. MOMOTA, *Nucl. Phys.*, 7, 1958, p. 116.
(6) RABIN, *Thèse de 3e cycle*, 1962.
(7) VALCKX, *Thèse*, Utrecht, 1953.
(8) P. I. VATSET, L. JA KOLESNIKOV et S. H. TONAPETYAN, *J. E. T. P.*, 13, 1961, p. 886.
(9) KOUDIJS, VALCKX et ENDT, *Physica*, 19, 1953, p. 1133.
(10) J. E. RICHARDSON, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 850.
(11) J. B. MARION et G. WEBER, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 167.
(12) F. GABBARD, H. BICHSEL et T. W. BONNER, *Nucl. Phys.*, 14, 1959, p. 259.
(13) F. GABBARD, H. BICHSEL et T. W. BONNER, *Nucl. Phys.*, 14, 1959, p. 277.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Basses énergies, C. R. N., rue du Loess, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques composés chlorés α fonctionnels.* Note (*) de MM. **Gérard Martin**, **Bertrand Castro** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mesuré différents paramètres de R.M.N. relatifs à des composés chlorés $ClCH_2AR$ (A=O, S, C=O, ...). D'un point de vue intramoléculaire, nous avons comparé les valeurs δ_{CH_2} et J (C^{13}-H) du méthylène; ces résultats ont été rapprochés d'effets intermoléculaires faisant intervenir les pouvoirs accepteur et donneur de proton du composé. Ces données seront confrontées ultérieurement aux propriétés réactionnelles vis-à-vis du magnésium.

On sait que l'aptitude réactionnelle des composés chlorés $ClCH_2AR$ (A≡O, S, C=O, ...) vis-à-vis du magnésium dépend étroitement de la nature de AR. Dans le cadre d'une étude spectrographique des réactions magnésiennes ([1]), nous avons mesuré différents paramètres de R. M. N. relatifs à ces composés. Ces propriétés seront confrontées, dans un travail ultérieur, aux observations d'ordre synthétique ([2]).

Propriétés intramoléculaires : déplacement chimique des protons méthyléniques et couplage J(C^{13}-H). — Les déplacements chimiques δ_{CH_2} dépendent fortement de la nature électronique du radical A; c'est ainsi que δ passe de $3{,}60.10^{-6}$ dans les chlorures d'alcoyles ($A \equiv C_nH_{2n+1}$), à environ $5{,}70.10^{-6}$ dans les esters chlorométhyliques (A≡OCOR). De même, les constantes de couplage J(C^{13}-H) des groupes CH_2 s'étendent sur 40 Hz dans la même gamme de produits.

Déplacements chimiques δ_{CH_2} et couplages J(C^{13}-H) augmentent, sous certaines réserves (*effets d'anisotropie*, etc.), avec l'électronégativité du substituant A ([3]) et il existe une relation approximativement linéaire [([4]), ([8])] entre δ et J (*fig.* 1).

Nous avons envisagé, avec plus de précision, l'effet d'une modification de R, à A constant, en examinant une série d'éthers chlorés. Le remplacement de H par Cl en α de A≡O provoque une variation de $0{,}12.10^{-6}$ de δ_{CH_2}, mais l'effet devient presque négligeable lorsque la substitution est faite en β (*fig.* 1). Les valeurs relatives à cette série d'éthers chlorés montrent que, si les résultats sont cohérents dans leur ensemble, la dépendance $\delta = f(J)$ n'est pas rigoureuse.

Effets intermoléculaires. — Les composés envisagés peuvent se comporter à la fois en accepteurs (O, S, ... et à un degré moindre Cl) et en donneurs de protons (CH_2Cl). Nous avons examiné ces deux types de propriétés.

Pouvoir accepteur de proton. — Afin de comparer les aptitudes des atomes basiques de A à créer des ponts d'hydrogène, nous avons opposé $ClCH_2AR$ à un donneur de proton, le chloroforme ([5]). La figure 2 représente le déplacement chimique de la raie CH de $CHCl_3$ en fonction de la fraction molaire *f* de chloroforme. Dans les éthers chlorés les déplacements $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$) ([5])

ne dépassent pas $0{,}60 \cdot 10^{-6}$, ils sont plus faibles que ceux des éthers ROR′ puisque $\Delta\delta_\infty = 0{,}71 \cdot 10^{-6}$ dans l'éther éthylique. Les valeurs choisies ci-dessous suivent qualitativement l'ordre prévisible à partir des effets inducteurs des substituants R.

AR.	$\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$).	AR.	$\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$).
OCH_3	0,36	$O(CH_2)_4Cl$	0,34
$OCH_2CH_2OCH_3$	0,55	SCH_2CH_3	0,35
OCH_2Cl	0,28		

Pouvoir donneur de proton. — Nous avons mesuré les variations du déplacement chimique δ_{CH_2} et du couplage $J(C^{13}\text{-}H)$ des composés chlorés

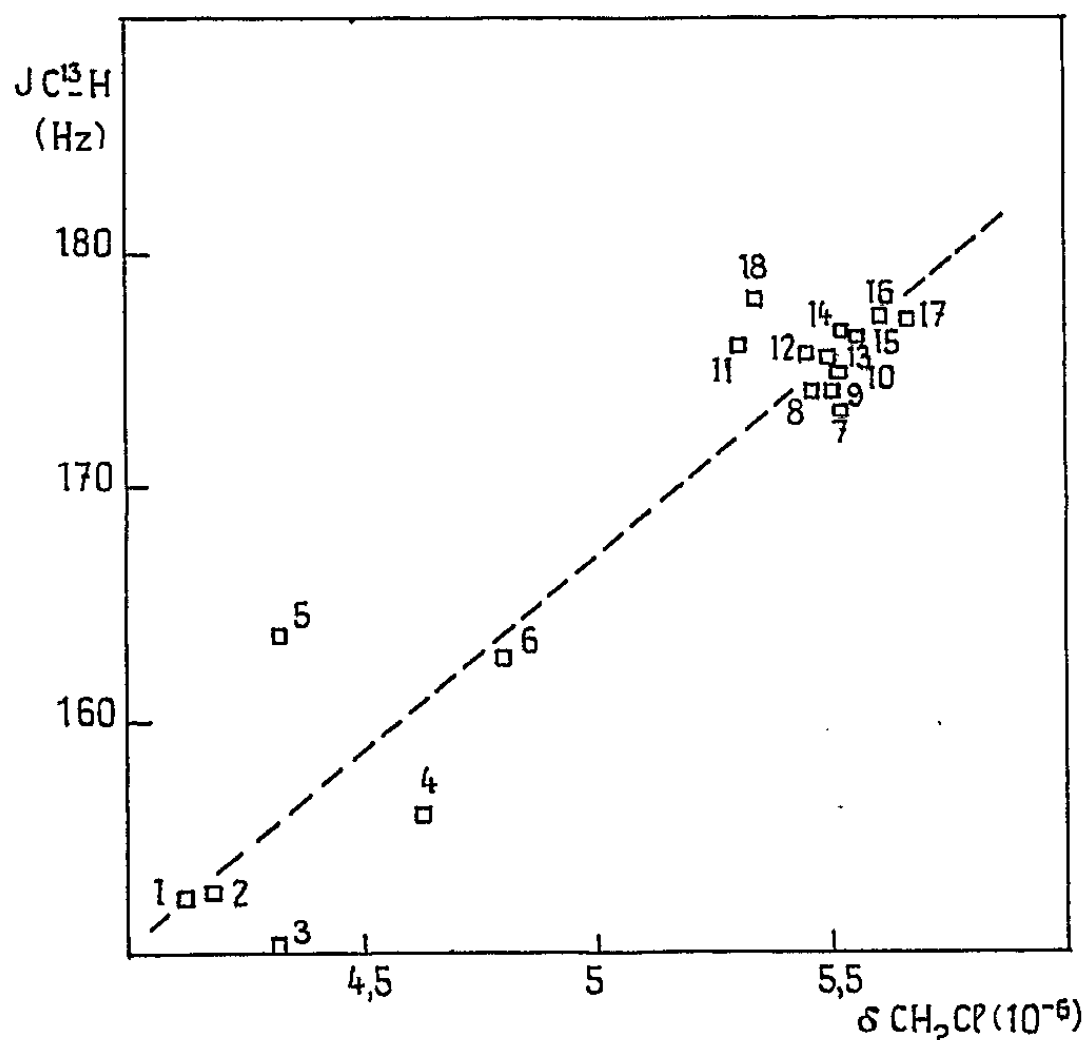
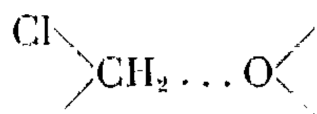


Fig. 1. — Relation entre δ_{CH_2} et $J(C^{13}\text{-}H)$, relatifs aux groupes méthyléniques des composés $ClCH_2AR$: $AR = COOC_2H_5$(1), $COOCH_3$(2), $COCH_3$(3), $COCl$(4), SCH_2Ph(5), SCH_2CH_3(6), OC_3H_7i(7), OC_2H_5(8), $O(CH_2)_4Cl$(9), $O(CH_2)_3Cl$(10), OCH_2Ph(11), OCH_3(12), $OCH_2CH{=}CH_2$(13), $O(CH_2)_2OCH_3$(14), $O(CH_2)_2Cl$(15), OCH_2Cl(16), $OCOCH_3$(17), Cl (18).
La droite en pointillé est en assez bon accord avec les résultats des références (1) et (8). (Le déplacement chimique des protons de SCH_2Ph et de OCH_2Ph comporte une contribution d'effet de cycle intermoléculaire.)

en fonction de la dilution dans des solvants oxygénés. Le tableau I illustre sur deux exemples, l'effet de la formation de ponts d'hydrogène :



δ_{CH_2} suit bien l'ordre d'accroissement des écarts correspondants $\Delta\delta_\infty$ relatifs à $CHCl_3$. Par ailleurs, la variation de δ_{CH_2} entre cyclohexane (*c*) et $[(CH_3)_2N]_3PO$ (*h*) par exemple (solutions diluées, $f \simeq 0{,}1$) traduit, dans

une certaine mesure, le pouvoir donneur de proton de $-CH_2Cl$. Comme les déplacements chimiques relatifs aux pouvoirs accepteurs, ces écarts s'expliquent convenablement à partir des propriétés électroniques de AR.

AR.	$\delta_{CH_2}(c) - \delta_{CH_2}(h)$.	AR.	$\delta_{CH_2}(c) - \delta_{CH_2}(h)$.
$OCH_2CH_2OCH_3$	0,30	OCH_2Cl	0,42
$OCH_2CH_2CH_3$	0,35	OCH_2Ph	0,53
OCH_2CH_3	0,40	SCH_2Ph	0,65

D'autre part, le tableau I fait ressortir une variation notable de $J(C^{13}\text{-}H)$ sous l'effet des solvants; le couplage semble *augmenter avec l'intensité des effets intermoléculaires* [(6), (7)].

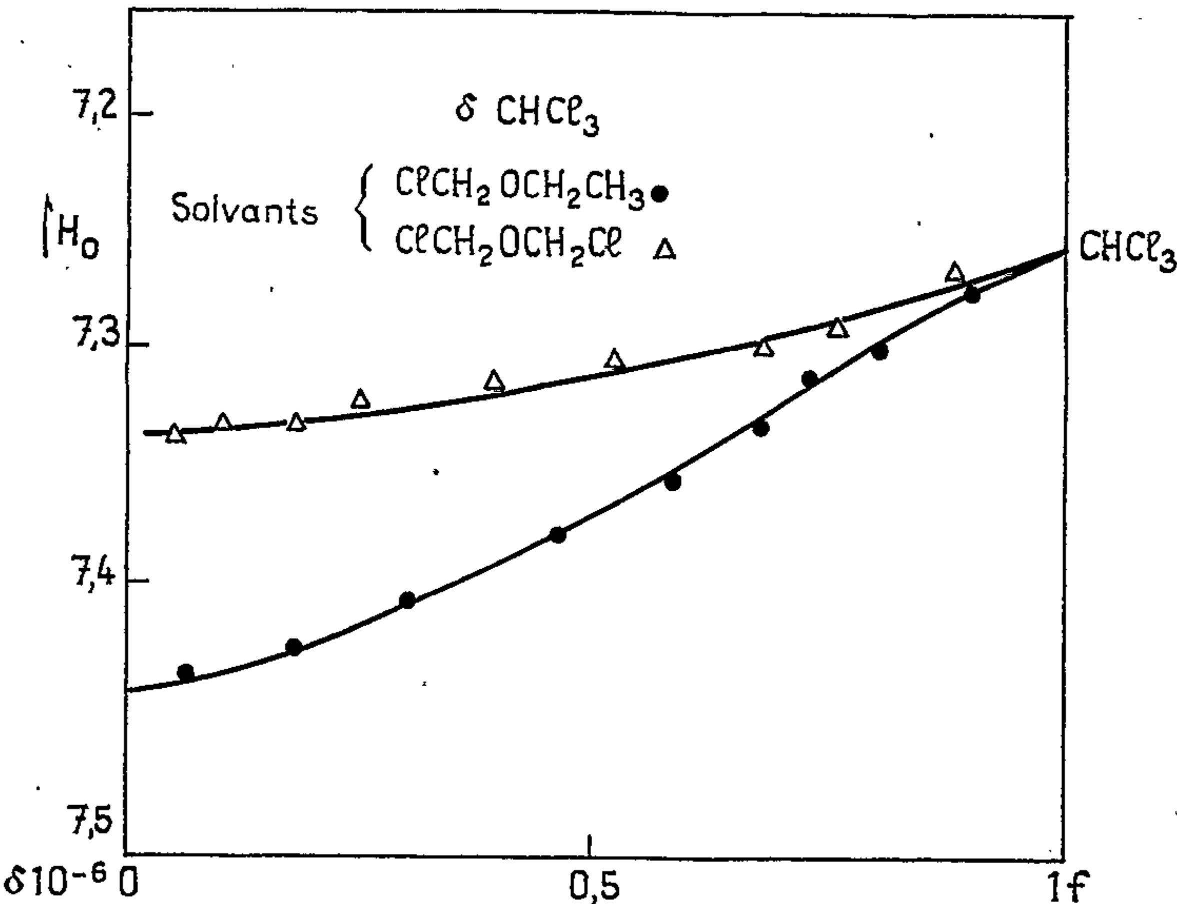


Fig. 2. — Variation du déplacement chimique de la raie du chloroforme en fonction de la fraction molaire f dans les éthers α chlorés $ClCH_2OR$.

Les paramètres R. M. N. considérés traduisent, de façon relativement cohérente, la mobilité des protons de $-CH_2Cl$ et le pouvoir accepteur du site basique A. Ces résultats reliés indirectement à la labilité de la

TABLEAU I.

	Soluté.				
	$CHCl_3$.	$ClCH_2OC_3H_7i$ (I).		$ClCH_2OCH_2CH_2Cl$(II).	
Solvant.	$\Delta\delta_\infty$ (10^{-6}).	δ_{CH_2} (10^{-6}).	$J(C^{13}\text{-}H)$ (Hz).	δ_{CH_2} (10^{-6}).	$J(C^{13}\text{-}H)$ (Hz).
Cyclohexane	0	5,416	173,0	5,433	173,5
Éther α chloré (I) ou (II)	0,42-0,35	5,516	175,0	5,558	176,0
Tétrahydrofuranne	0,78	5,550	175,5	5,566	176,5
Acétone	0,93	5,624	176,0	5,650	177,5
Diméthylformamide	1,29	5,716	177,0	5,758	178,0
Hexaméthylphosphotriamide	2,06	5,750	177,0	5,833	178,0

liaison C—Cl, peuvent donc être rapprochés des données de la synthèse chimique. Dès maintenant, le parallèle qualitatif s'avère assez bon. Nous préciserons cet aspect ultérieurement.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. MARTIN et M. MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5099.
(2) H. NORMANT et B. CASTRO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115 et 259, 1964, p. 830.
(3) M. SPIESECKE et W. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722.
(4) N. A. MATWIYOFF et R. S. DRAGO, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2583.
(5) M. MARTIN, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35.
(6) D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5575.
(7) G. MARTIN et M. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1222.
(8) J. H. GOLDSTEIN et G. S. REDDY, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, 2644.

(*Laboratoires de Spectroscopie hertzienne et de Synthèse organique, Sorbonne* et *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences de Nantes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formule et la conformation des iminoesters de O-alkyle.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso**, **Daniel Marcel Bertin** et **Pierre Reynaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des moments électriques de l'acétimidate, du benzimidate et du parapropoxybenzimidate de O-éthyle a montré que ces composés possèdent la formule « anti », où les liaisons H—N et $C(sp^2)$—O sont en *trans* par rapport à la double liaison C=N et la conformation *s-cis*, les liaisons CH_2—O et C=N étant en *s-cis* par rapport à la liaison partiellement double $C(sp^2)$—O.

Reynaud et Moreau [1] ont décrit la synthèse de l'acétimidate $CH_3C(=NH)OC_2H_5$ (É 90°), du benzimidate ($É_{16}$ 105°) et du parapropoxybenzimidate ($É_{0,02}$ 107°; F 37°) de O-éthyle. Afin d'en préciser la formule (syn ou anti) et la conformation (*s-cis* ou *s-trans*), nous avons déterminé leurs moments électriques, en solution benzénique et dioxannique à 25°. Les résultats exprimés en debyes ($1\ D = 10^{-18}$ C. G. S. *é. s.*) ont été consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	μ (benzène) (*).	μ (dioxanne) (*).
$CH_3C(=NH)OC_2H_5$	1,42 D	1,44 D
$C_6H_5C(=NH)OC_2H_5$	1,54	1,52
p-$C_3H_7O-C_6H_4C(=NH)OC_2H_5$	2,43	

(*) Pour $P_E + P_A = R_D$.

1° Les iminoesters aliphatiques, comme les cétimines aliphatiques [2], pourraient exister sous deux configurations isomères « imino » et « énamine » en équilibre :



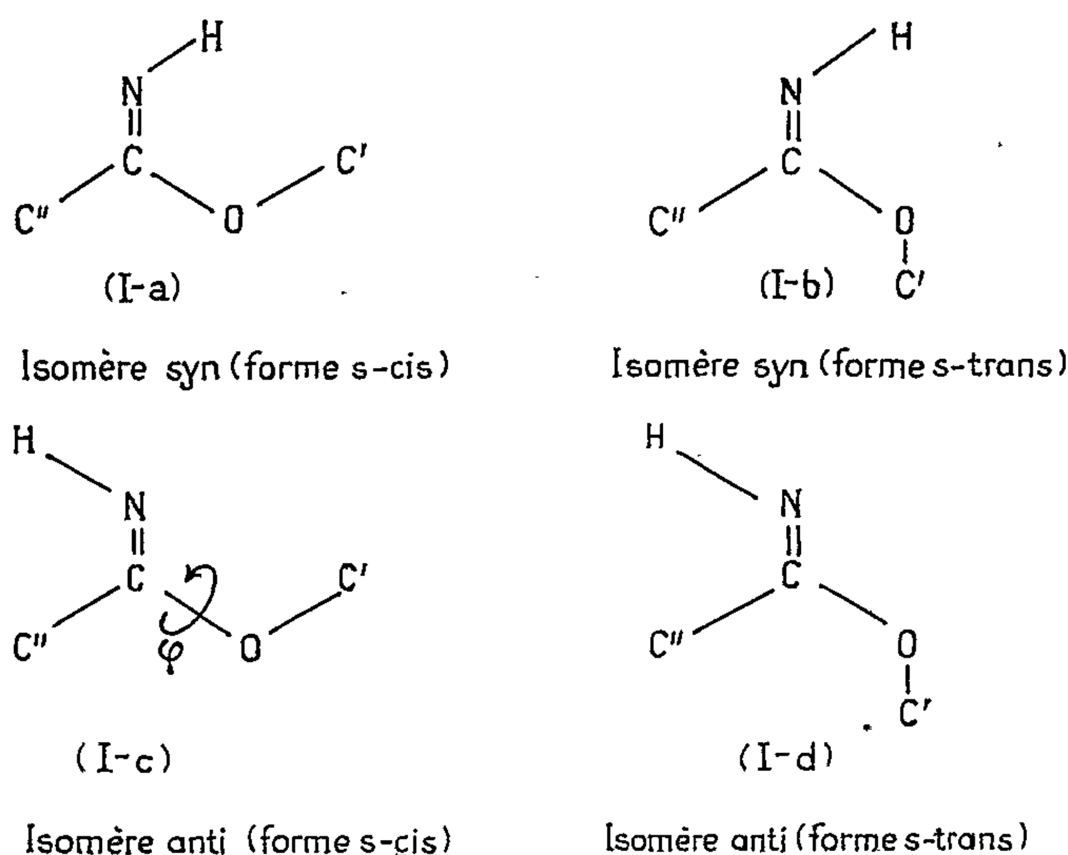
$$\underset{(I)}{CH_3C(=NH)OC_2H_5} \rightleftharpoons \underset{(II)}{CH_2=C(NH_2)OC_2H_5};$$

le benzimidate de O-éthyle, par contre, ne peut exister que sous la forme imino. L'acétimidate et le benzimidate de O-éthyle ayant des moments pratiquement égaux, ceci constitue un argument en faveur de la forme imino pour l'acétimidate de O-éthyle. De plus, la somme des énergies des liaisons de la forme (I) est de 9 kcal/mole supérieure à celle des énergies des liaisons de la forme (II). A ces énergies, il convient d'ajouter : pour (I) l'énergie de résonance du radical O—C=N, qui pourrait atteindre 10 à 15 kcal/mole, l'énergie de résonance de l'acétate de méthyle étant de 24,3 kcal/mole [[3], [4]]; pour (II) les énergies de résonance des groupements $NH_2-C=C$ [sans doute peu différente de l'énergie de résonance, 3,5 kcal/mole, de l'aniline [5]] et O—C=C [qu'on peut supposer égale à celle de l'anisol, 3 kcal/mole [6]]. On voit que la balance penche nettement en faveur de la forme imino (I). Von Auwers et Wunderling [7] ont donné des arguments tirés de l'examen des réfractions optiques en faveur de la forme imino pour les aldimines : ce qui était à prévoir, l'énergie de leur forme imino excédant de 9 cal/mole celle de leur forme énamine.

2° La forme imino étant seule retenue pour les iminoesters, on prévoit pour ceux-ci quatre structures (I *a*), (I *b*), (I *c*) et (I *d*) (*fig.* 1), dans lesquelles nous *supposerons*, pour que l'effet mésomère au sein du groupe O—C=N soit maximal, la liaison C′—O située dans le plan H—N=C(—C″)—O ([3]). Un calcul *a priori* des moments de ces structures est possible à partir des moments (μ) et des moments mésomères (m) suivants :

$$\mu[\text{MeC}(=\text{N})\text{Me}] = 1{,}85\ \text{D}\ (^8), \qquad \mu(\text{H}-\text{N}) = 1{,}25\ \text{D};$$
$$m(\text{O}-\text{C}=\text{N}) = 0{,}2\ \text{D}, \qquad m(\text{Ph}-\text{C}=\text{N}) = 0{,}3\ \text{D}\ (^4).$$

L'angle (θ) que fait le moment du benzimidate de O-éthyle avec l'axe C″—C a été calculé à partir des moments du parapropoxybenzimidate, de l'anisol



[1,28 D, incliné à 73° sur l'axe O—C_{ar} ([9])] et du moment d'interaction entre les substituants C_3H_7O et $C(=NH)OC_2H_5$, pris égal à 0,3 D ([4]). L'angle que fait le moment de l'acétimidate avec l'axe C″—C s'en déduit en retirant (vectoriellement), au moment du benzimidate, le moment mésomère m(Ph—C=N). Les résultats de ces calculs sont les suivants :

« Structure ».	Acétimidate de O-éthyle.		Benzimidate de O-éthyle.	
(I*a*)	1,2 D;	145°	0,9 D;	140°
(I*b*)	2,0	65	2,1	55
(I*c*)	1,0	—20	1,3	—20
(I*d*)	2,9	15	3,2	10
μ (expérimental)...	1,42	± 45	1,54	± 40

Pour ces deux iminoesters seule la structure (I *c*) a un moment compatible avec le moment expérimental. Les moments de cette structure sont accrus de 0,1 D si l'on y ajoute le moment induit par μ(CNH) dans le méthylène $C'H_2$, et de 0,1 D encore si l'on suppose que, du fait de l'encom-

brement stérique qui y règne, le triangle C′OC est, par analogie avec ce qu'on observe pour l'acétate de méthyle [10], situé dans un plan faisant un angle (φ) de 30° avec le plan NCO. Ces deux corrections portent les moments calculés des structures (I *c*) des deux imidates à 1,2 et 1,5 D, sans en changer pour cela les directions respectives. La structure (I *c*) serait beaucoup plus stable que les autres structures considérées, la répulsion stérique entre atomes (ou groupes) voisins susceptible de causer une rotation φ importante du triangle C′OC y étant moins forte et largement compensée par l'attraction électrostatique qui doit exister entre l'azote chargé négativement et le méthylène chargé positivement.

Pour les structures *s-trans* de l'acétimidate, en effet, la distance C′...C″ est moindre, de 1,4 Å, que la distance de van der Waals [4,0 Å [3]] entre deux méthylènes; pour le benzimidate C′...H (situé en *ortho* sur le phényle) = $R(C'H_2) + R(H) - 1{,}8$ Å (R, rayon de van der Waals) : une rotation du phényle, de 90°, autour de l'axe C″—C, par ailleurs improbable car elle s'accompagnerait de la perte de l'énergie de résonance du groupe Ph—C=N [11], ne réduirait le diamètre de l'encombrement que de 0,3 Å. Dans la structure (I *a*), à la répulsion stérique :

$$H\ldots C' = R(H) + R(C'H_2) - 1{,}1\ \text{Å},$$

s'ajoute une répulsion électrostatique entre H et $C'H_2$, tous deux chargés positivement; dans la structure (I *c*), au contraire, la répulsion stérique entre $C'H_2$ et N :

$$C'\ldots N = R(N) + R(C'H_2) - 1{,}0\ \text{Å}$$

est largement compensée par une « attraction électrostatique entre $C'H_2$ et N ».

Les valeurs trouvées pour les moments en solution dioxannique des imidates (tableau I) ne révèlent pas de formation, en quantité appréciable, de complexes par liaison hydrogène N—H...O entre le soluté et le solvant. L'effet mésomère existant dans le radical O—C=N, en chargeant négativement l'azote, rendrait la liaison N—H peu acide et inapte à se combiner à une base aussi faible que le dioxanne.

Ajouté sur l'épreuve (25 juin 1965). — Après la rédaction de cette Note, nous avons pris connaissance d'un Mémoire de Exner et Jehlicka [12], citant un travail antérieur [13] où se trouvent indiquées les valeurs des moments du benzimidate (1,70 D) et du paranitrobenzimidate de O-éthyle (3,80 D). On en déduit pour valeur de l'angle (θ) que fait le moment du benzimidate avec l'axe C″—C une valeur de $\pm$ 55°, si l'on admet que le moment d'interaction entre les groupes dans le dérivé nitré en *para* a la même valeur (— 0,57 D) que dans la paranitrobenzylidène-aniline [μ = 4,18 D [14]]. Le moment de l'acétimidate de O-éthyle avait déjà été déterminé par Kumler et Porter [15], qui avaient trouvé 1,33 D en solution dioxannique.

Les conclusions de cette Note ne sont pas à modifier.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) P. Reynaud et R. C. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2997; P. Reynaud, Recherches inédites.

(2) Ch. Moureu et G. Mignonac, *Comptes rendus*, 158, 1964, p. 1395.

(3) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1940.

(4) L'énergie de résonance et le moment mésomère de O—C=N, le moment mésomère de Ph—C=N et le moment d'interaction entre PrO et C(=NH) OEt, dans le parapropoxybenzimidate de O-éthyle, ont été supposés deux fois plus petits que ceux, respectivement, de O—C=O (dans l'acétate de méthyle), de Ph—C=O (dans l'acétophénone) et du paraméthoxybenzoate de méthyle, pour la raison suivante (que nous a suggérée M. J. Janssen) : la tendance d'une liaison double C=X a devenir *simple* est d'autant plus faible que la tendance de la liaison simple C—X correspondante à devenir *double* est grande. Le moment mésomère de l'anisol étant deux fois moindre que celui de l'aniline (H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 643), on doit avoir l'ordre indiqué pour les différentes grandeurs citées; *voir* aussi H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Ibid.*, 1964, p. 3198; P. Mauret, J. Valade et H. Lumbroso, *Ibid.*, 1965, à paraître.

(5) J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 428.

(6) H. Lumbroso, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 206; T. Kojima, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 284.

(7) K. von Auwers et H. Wunderling, *Ber.*, 65, 1932, p. 170.

(8) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2318.

(9) H. Lumbroso et G. Palamidessi, *Bull. Soc. chim.*, 1965 (sous presse).

(10) *Voir* R. J. W. Le Fèvre et Mrs A. Sundaram, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3904.

(11) *Cf.* P. Mauret, J. Valade et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(12) O. Exner et V. Jehlicka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30, 1965, p. 639 (*Chem. Abstr.*, 62, 1965, p. 14468).

(13) O. Exner, V. Jehlicka et A. Reiser, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24, 1959, p. 3207.

(14) E. Hertel et M. Schinzel, *Z. phys. Chem.*, 48, 1941, p. 289; *voir* aussi V. de Gaouck et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 741.

(15) W. D. Kumler et C. W. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2549.

*(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne
et Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la polarisation diélectrique de quelques mélanges binaires de composés polaires; mise en évidence, en système binaire, de liaisons hydrogène formées entre les constituants de divers mélanges « pyrrole-éther cyclique ».* Note (*) de M. **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la polarisation diélectrique de quelques mélanges binaires de composés polaires susceptibles de s'associer par liaison hydrogène a permis d'observer la présence de ce type de liaison; divers mélanges « pyrrole-éther cyclique » ainsi que les systèmes correspondants « (méthyl-N pyrrole)-éther cyclique » ont été étudiés.

Diverses techniques permettent actuellement de mettre en évidence au sein d'un mélange *binaire* A, B la formation de liaisons hydrogène entre un donneur de proton, A, et un accepteur de proton, B; citons en particulier les techniques spectrométriques [1]. On peut rechercher la contribution susceptible d'être apportée en ce même domaine par les mesures de polarisation diélectrique. Les mesures de polarisation diélectrique de mélanges binaires sont, le plus souvent, effectuées selon la méthode de Debye [2] et s'appliquent généralement à des mélanges « soluté-solvant apolaire ». Or, les solvants apolaires usuels sont peu nombreux et, à l'exception du dioxanne par exemple, ils sont rarement aptes à former des liaisons hydrogène avec le soluté. Dans ces conditions, il paraît utile de rechercher les indications qui peuvent être obtenues sur la formation de liaisons hydrogène entre deux composés, A et B, à partir de la mesure de la polarisation diélectrique du mélange A, B de deux constituants polaires. Ce travail est ainsi ramené à la détermination de la valeur *apparente* du moment d'un soluté polaire A, au sein d'un solvant polaire, B, en choisissant, pour éprouver la méthode, des couples A, B tels que la présence de liaisons hydrogène entre A et B soit bien établie par ailleurs.

Nous avons choisi d'étudier divers systèmes binaires « pyrrole-éther cyclique (dioxanne, furanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne); une étude précédente de ces systèmes au sein de solvants apolaires nous a, en effet, permis d'affirmer l'existence des liaisons hydrogène entre le pyrrole et les éthers cycliques (aliphatiques) [3].

Conscient des limites de l'application de la méthode Debye à des solutions en solvant polaire, nous avons pris la précaution d'associer à l'étude des systèmes binaires « pyrrole-éther » celle des mélanges correspondants « (méthyl-N pyrrole)-éther ». Ainsi tout effet du solvant polaire sur le pyrrole autre que la formation d'un complexe par liaison hydrogène entre le soluté et le solvant peut être estimé : la molécule de méthyl-N pyrrole [4], comme celle de pyrrole [5], est plane de symétrie C_{2v}, et son

moment (en phase gazeuse) en diffère d'assez peu (tableau II); de plus, elle serait pour sa part inapte à s'unir par liaison hydrogène aux éthers.

Mesures physiques. — Nous avons mesuré la polarisation diélectrique des mélanges binaires à l'aide de la méthode de Debye ([5]); la polarisation extrapolée pour la dilution infinie a été calculée selon la méthode de Halverstadt et Kumler ([6]).

Tableau I.

Éther.	μ (Onsager) (D).
Dioxanne	0,38
Furanne	1,76
Tétrahydrofuranne	1,73
Tétrahydropyranne	1,55

Tableau II.

Solvant.	μ (pyrrole) (D).	μ (méthyl-N pyrrole) (D).
Dioxanne	2,09	2,03
Furanne	1,76	1,77
Tétrahydrofuranne	1,68	1,42
Tétrahydropyranne	1,87	1,47

En solvant polaire, les molécules de soluté ne sont pas assimilables à des entités libres; le moment du soluté extrapolé à dilution infinie correspond plutôt à celui de l'ensemble que forme la molécule de soluté avec le cortège des molécules polaires de solvant immédiatement voisines (moment modifié aussi par les phénomènes d'induction mutuelle soluté-solvant polaire). Dans tous les cas, la valeur du moment ainsi mesurée doit différer notablement de celle mesurée en phase gazeuse.

La concentration en éther dans les mélanges binaires étudiés étant très élevée (toujours supérieure à 90 % en poids), il nous a paru utile d'évaluer le moment de ces molécules en phase liquide pur : la détermination de ces valeurs a été ainsi effectuée par application de l'équation de Onsager ([7]).

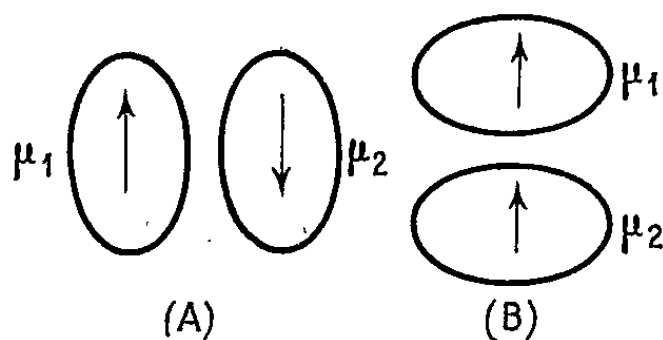
Résultats des mesures. — Nos déterminations ont fait appel à des mesures de constante diélectrique, d'indice de réfraction et de densité; seul le résultat final de nos calculs (moment dipolaire exprimé en unités debye; $1\ \mathrm{D} = 10^{-18}$ C. G. S. *é. s.*) a été porté dans les tableaux I et II. L'incertitude relative sur chacun des résultats indiqués est de 1 % environ. Les moments en solution ont été calculés en admettant pour $P_E + P_A$ la valeur de la réfraction (R_D) du soluté mesurée sur le liquide pur.

N. B. — En phase gazeuse, le moment du pyrrole est de 1,84 D ([8]); celui du méthyl-N pyrrole peut être évalué à 2,11 D, à partir du moment en solution cyclohexanique ([9]). Au sein de ce solvant, qui peut être considéré comme inerte, les moments du pyrrole et du méthyl-N pyrrole ont les valeurs respectives : 1,75 et 1,96 D ([9]).

Interprétation des résultats. — 1° *Variation du moment apparent du soluté avec le moment du solvant.* — On observe une diminution du moment apparent du méthyl-N pyrrole, d'autant plus importante que le moment du solvant est grand. On peut aussi noter que les valeurs des moments apparents mesurés dans le tétrahydropyranne et le tétrahydrofuranne sont voisines (1,47 et 1,42 D, respectivement) et remarquer que ces deux solvants présentent des moments dipolaires assez peu différents entre eux (1,55 et 1,73 D).

L'effet des solvants polaires sur les molécules de soluté est particulièrement complexe étant donnée la multiplicité des édifices « soluté-solvant » susceptibles de se former, dont l'énergie de cohésion résulterait surtout du potentiel d'interaction électrostatique de Keesom; de plus, dans le cas des solutions en solvant polaire, la polarisation du solvant n'est pas totalement indépendante de la concentration en soluté et ce fait se traduit sur la valeur apparente du moment du soluté ([10]).

Toutefois, en considérant uniquement les ensembles formés par une molécule de solvant et une molécule de soluté, on peut noter que, dans le cas des composés considérés, les couples les plus probables seraient du type A, les dipôles des deux molécules étant disposés antiparallèlement : en effet, on peut assimiler les molécules de soluté et de solvant étudiées à des ellipsoïdes allongés suivant l'axe du moment. Dans ces conditions on comprend que le moment du méthyl-N pyrrole se présente avec une valeur un peu réduite, au sein des solvants polaires utilisés.



Le pyrrole paraît susceptible d'être soumis à ces mêmes effets de la part des solvants polaires car il est géométriquement comparable au méthyl-N pyrrole et son moment en est peu différent. Les valeurs apparentes de son moment observé au sein des mêmes solvants conduisent toutefois au résultat qui suit.

2° *Mise en évidence, en mélange binaire, des liaisons hydrogène formées entre les molécules de pyrrole et d'oxyde.* — Si l'on excepte le cas des solutions furanniques qui sera envisagé plus loin, on trouve que les valeurs du moment apparent du pyrrole dissous excèdent de 0,12 à 0,40 D les valeurs correspondant au méthyl-N pyrrole bien qu'en phase gazeuse le moment du pyrrole soit inférieur, de 0,27 D (de 0,21 D en solution cyclohexanique), à celui du méthyl-N pyrrole.

On doit donc admettre qu'un autre mode de liaison existe entre le pyrrole et le solvant.

Cet accroissement apparent en mélante binaire du moment du pyrrole peut être attribué sans doute aux liaisons hydrogène formées avec les molécules d'éther, puisqu'il ne se manifeste pas pour le méthyl-N pyrrole. Notons aussi que la valeur de cet accroissement est comparable à l'augmentation du moment du pyrrole due à l'association N—H...O, augmentation de 0,4 D selon des mesures de polarisation diélectrique effectuées en phase ternaire [(3), (11)].

Cas particulier des solutions furanniques de pyrrole. — En solution furannique, le moment du pyrrole est pratiquement égal à celui trouvé en solution cyclohexanique. On peut en déduire que, dans ce cas, l'interaction entre le soluté et le solvant est très faible, résultat qui confirme un point de vue déjà exprimé (3).

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) *Cf.* G. L. PIMENTEL et A. L. MC CLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco et Londres, 1960.

(2) *Cf.* H. LUMBROSO, *Les propriétés électriques des molécules*, Centre de Documentation Universitaire, Paris, 1960.

(3) Mlle M. VEYRET et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4506.

(4) L. V. VILKOV, P. A. AKISHIN et V. M. PRESNYAKOVA, *Zh. strukt. Khim.*, 3, 1962, p. 5.

(5) B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 720.

(6) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

(7) L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1963, p. 1486.

(8) A. D. BUCKINGHAM, B. HARRIS et R. J. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1646.

(9) M. GOMEL, *Thèse*, Paris, 1963; *voir* aussi M. GOMEL et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2200.

(10) J. W. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 802.

(11) H. LUMBROSO, *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 132.

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne et Laboratoire de Chimie propédeutique de la Faculté des Sciences de Rabat, Maroc.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la rotation magnétique de l'hexafluorure de soufre.* Note (*) de M. **Daniel Voigt** et Mme **Pierrette Dagnac-Amans**, présentée par M. Paul Pascal.

La densité et la rotation magnétique de SF_6 liquide ont été mesurées entre — 40 et — 25°C. La valeur expérimentale de la rotation (100,5 ± 0,4 μrad) coïncide avec la valeur calculée à partir des données établies sur le gaz.

Dans le cadre de l'étude magnétooptique des composés du soufre que nous avons entreprise [(1), (2)], nous avons déterminé la rotation magnétique de l'hexafluorure de soufre. Ce composé avait déjà été mesuré à l'état gazeux par Ingersoll (3), mais les résultats obtenus ne nous permettaient pas la comparaison avec l'ensemble de nos mesures qui ont été effectuées pour l'état liquide. On sait en effet, que la rotation à l'état gazeux diffère des rotations à l'état liquide et dissous. Seule la rotativité serait, selon De Mallemann (4), indépendante de l'état physique, et serait reliée à la rotation par la relation

$$\frac{[\Omega]_M}{[\rho]_M} = \frac{9n}{(n^2+2)^2},$$

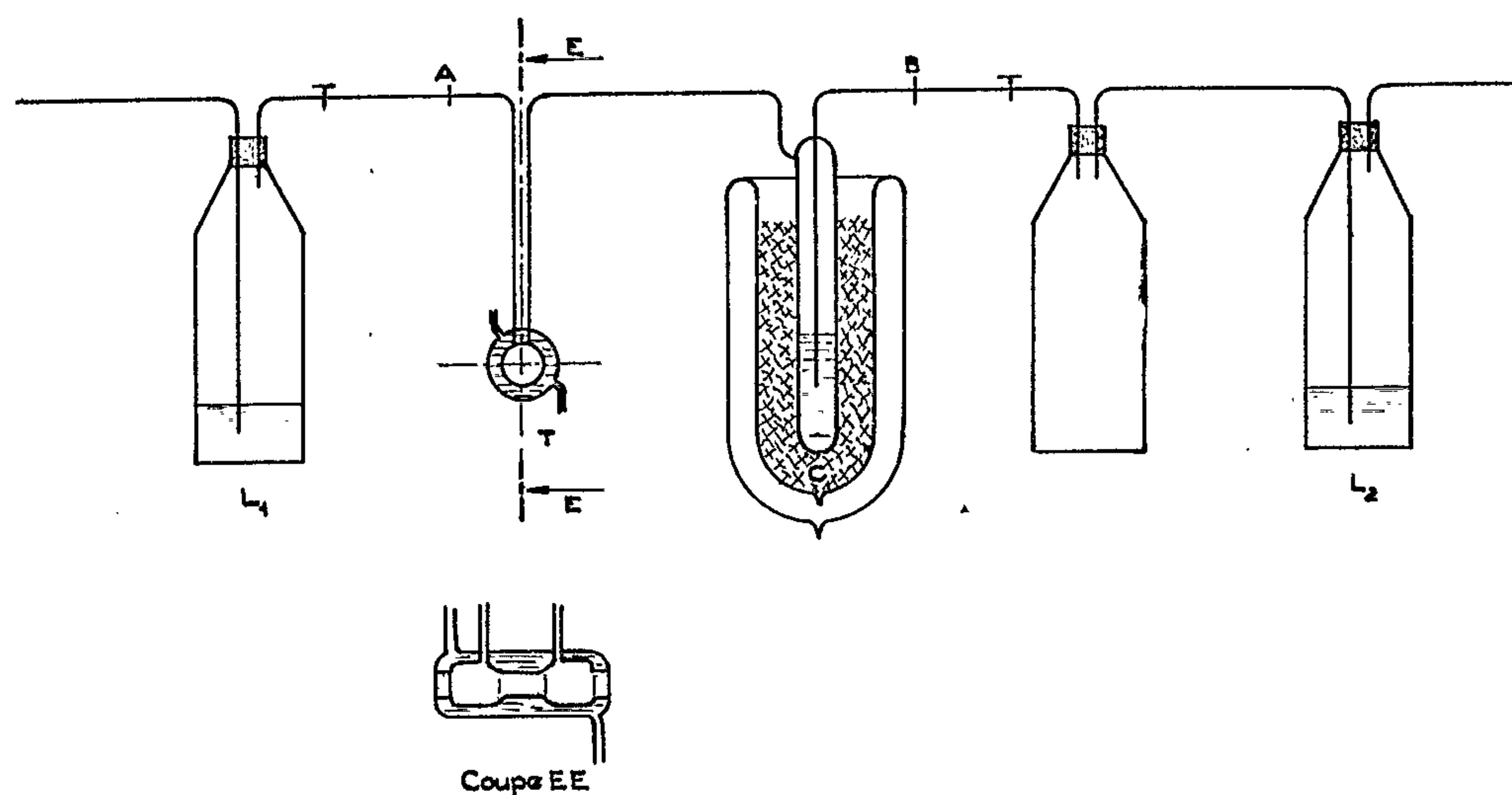
n étant l'indice de réfraction et $[\rho]_M$ la rotation magnétique moléculaire mesurée à la même température et avec la même radiation, le plus souvent 0,578 μ. On remarquera que la rotativité s'identifie avec la rotation à l'état gazeux dans la mesure où l'indice du gaz est suffisamment voisin de 1 (5). La connaissance du rapport $9n/(n^2+2)^2$ et de la rotation du gaz permettrait alors de calculer $[\rho]_M$ à l'état liquide.

Toutefois pour SF_6, l'indice de réfraction du liquide n'a été déterminé que sur des solutions par Francis (6) à des températures relativement élevées (— 10°C) et pour la longueur d'onde $\lambda = 0,589$ μ. D'autre part, le calcul de $[\rho]_M$ pour l'état liquide à partir de la rotation du gaz n'est, on vient de le voir, qu'approximatif. Il nous a donc paru intéressant de procéder à une mesure directe de la rotation de SF_6 liquide.

La difficulté de cette mesure est que l'hexafluorure de soufre se sublime à la pression normale à — 56°C (7) et n'est liquide que sous pression. Il convenait donc d'adapter l'appareillage que nous utilisons habituellement de façon que le tube polarimétrique puisse être rempli de liquide à basse température et maintenu sous pression sans que les faces d'entrée soient déformées. Une autre difficulté réside dans la détermination de la densité du liquide, détermination nécessaire puisque la seule mesure dont on dispose a été déterminée en 1906 par Prideaux (7) à la température de — 50°C alors que nos mesures optiques ont été effectuées à diverses températures comprises entre — 40 et — 25°C.

Nous avons employé pour nos mesures un hexafluorure de soufre du commerce 98-99 % auquel nous avons fait subir plusieurs sublimations. Les essais préalables que nous avons faits nous ont permis de vérifier que la sublimation s'effectue bien aux environs de — 56°C. En ampoule scellée sa tension de vapeur [8] est suffisante pour qu'à — 45°C environ il se liquifie et dans les conditions où nous avons opéré, il a été possible d'atteindre — 20°C sans accident. L'ampoule explose aux environs de 0°C.

Le dispositif que nous avons utilisé pour condenser SF_6 est schématisé ci-dessous :



Le gaz passe dans le tube polarimétrique à jaquette thermostatique T à travers un flacon compte-bulles L_1 à huile de vaseline, puis est solidifié dans le piège C, qui est suivi d'un second compte bulles L_2. L'arrivée de SF_6 est réglée en fonction de la capacité d'absorption du piège C dont rendent compte les flacons L_1 et L_2. On scelle au chalumeau en A et B et on laisse remonter lentement la température jusqu'à fusion. Suivant la quantité de liquide obtenue, on refroidit le piège C, on ouvre les extrémités A et B et l'on reconstitue l'ensemble décrit, soit pour laisser s'échapper le produit en excès, soit pour condenser une nouvelle quantité d'hexafluorure de soufre. Enfin SF_6 est envoyé dans le tube polarimétrique en laissant réchauffer C et en refroidissant T au moyen d'un frigostat permettant d'obtenir jusqu'à — 80°C.

Une des caractéristiques principales de T est d'avoir des faces terminales formées de disques épais (1,5 mm) dont on a contrôlé qu'aucune déformation optique gênante ne se manifestait aux pressions où nous avons travaillé. Le problème de la condensation de l'humidité sur les faces a été résolu en ménageant des chambres à l'avant et à l'arrière aux extrémités du tube par collage de lamelles (effectué sous azote sec) et en envoyant sur ces lamelles un courant d'azote pendant les mesures optiques.

Pour la détermination des densités, nous avons utilisé des ampoules en verre épais, munies d'un tube calibré dont l'extrémité peut être scellée, dans lesquelles SF_6 est directement condensé. L'étalonnage a été effectué par pesée de mercure dont le volume a été calculé aux températures de chaque expérience à partir de la densité (9).

Les mesures magnétooptiques ont été effectuées dans la radiation jaune du mercure ($\lambda = 0{,}578\,\mu$) à l'aide d'un appareillage déjà décrit (10); elles sont exprimées en millionièmes de radian et sont rapportées à la constante de Verdet de l'eau ($\rho_{H_2O} = 4{,}482\,\mu$rad à 20°C et pour $\lambda = 0{,}546\,\mu$) (11).

Le tableau suivant rassemble nos différents résultats.

t (°C).	d_4^t.	ρ (μrad).	[ρ] (μrad).	$[\rho]_M$ (μrad).
−40,0	1,832	1,263	0,689	100,6
−36,0	1,815	1,244	0,685	100,1
−32,0	1,799	1,242	0,690	100,8
−27,5	1,780	1,220	0,685	100,1
−25,0	1,772	–	–	–
Moyenne				100,5 ± 0,4

Ingersoll (3) a trouvé pour la constante de Verdet de SF_6 à l'état gazeux 14,4 μmn pour $\lambda = 0{,}578\,\mu$, d'où l'on peut déduire, en prenant pour valeur de la densité $d_{760\,\text{mm}}^{0°} = 0{,}006\,602$ g/cm³ (12) :

$$[\rho]_M \text{ gaz} = 92\,\mu\text{rad}.$$

Compte tenu de la valeur de l'indice extrapolé (entre −27,5 et −40°C on peut prendre $n = 1{,}195$) à partir des mesures de Francis (6) faites sur des solutions, on trouve que le terme $9n/(n^2+2)^2$ est égal à 0,915 ce qui conduit, avec une coïncidence qui ne doit pas faire illusion, à la valeur de

$$[\rho]_M = \frac{92}{0{,}915} = 100{,}5\,\mu\text{rad}.$$

(*) Séance du 5 juillet 1965.

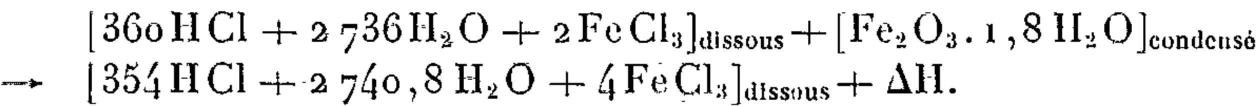
(1) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.
(2) P. Amans et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 492 et 1965, p. 636.
(3) L. R. Ingersoll et D. H. Liebenberg, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, n° 7, 1956, p. 538.
(4) R. de Mallemann, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 295.
(5) P. Gabiano, *Ann. Phys.*, 20, n° 10, 1933, p. 109.
(6) A. W. Francis, *Chem. and Eng. Data*, 5, n° 4, 1960, p. 534.
(7) E. B. R. Prideaux, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 316.
(8) H. P. Clegg, J. S. Rowlinson et J. R. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1327.
(9) G. W. C. Kaye et T. H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants and some mathematical functions*, 11e éd., Longmans, Green and Co, London-New-York-Toronto, p. 31.
(10) F. Gallais et D. Voigt, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 56.
(11) R. de Mallemann, P. Gabiano et F. Suhner, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 837.
(12) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 13, 1961, p. 1133.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'état de division de la goethite sur sa chaleur de déshydratation.* Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'enthalpie superficielle de $\alpha Fe_2O_3 . H_2O$ et αFe_2O_3 est importante dès que la taille des cristaux est inférieure à 5 000 Å comme le montrent les mesures de chaleur de dissolution et de surface spécifique. La chaleur de déshydratation (macrocristaux) est 3,06 kcal/mol. La chaleur de la cristallisation varie en raison inverse de la dimension linéaire des cristallites; rapportée à 1 mole, elle est égale à 676 kcal/Å pour $\alpha Fe_2O_3 . H_2O$ et 342 kcal/Å pour αFe_2O_3.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions rapporté nos premières mesures de la chaleur de déshydratation de la goethite, en donnant quelques indications au sujet de l'énergie de recristallisation de l'oxyde αFe_2O_3. Ces mesures ont été complétées par l'étude de nouvelles préparations synthétiques, au moyen du calorimètre à dissolution ([2]) et d'un appareil pour la mesure des surfaces spécifiques, d'après la méthode d'adsorption de S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller ([3]). Toutes nos mesures de chaleur de dissolution, à 70°C, sont rapportées à la réaction



$$[360\,HCl + 2\,736\,H_2O + 2\,FeCl_3]_{dissous} + [Fe_2O_3 . 1,8\,H_2O]_{condensé}$$
$$\rightarrow [354\,HCl + 2\,740,8\,H_2O + 4\,FeCl_3]_{dissous} + \Delta H.$$

Le tableau I rassemble les chaleurs de dissolution (moyennes de cinq mesures) et les températures de calcination des trois préparations étudiées les phases présentes ont été identifiées au moyen des rayons X; on constate que la chaleur de déshydratation peut être positive ou négative selon l'état initial et l'état final choisis. La figure 1 présente la chaleur de dissolution

Tableau I.

Série n°.	Calcination (θ° C).	$\frac{H_2O}{Fe_2O_3}$.	Surface (10^3 m²/mole).	ΔH (kcal/mole).	Phases présentes.	
					αFeOOH.	αFe_2O_3.
I	150	1,37	4,99	8,04	×	
	300	0,71	7,48	11,38		×
	300	0,37	5,71	11,15		×
	990	0,03	0,04	9,23		×
II	90	1,84	21,54	12,34	×	
	150	1,57	23,10	12,42	×	
	200	1,28	17,66	12,48	×	
	300	0,44	10,00	11,04		×
	500	0,08	2,29	10,25		×
	680	0,01	0,25	9,85		×
III	100	0,95	20,60	15,21	×	×
	200	0,65	10,70	15,19	×	×
	300	0,37	9,95	12,26		×
	700	0,02	0,92	9,80		×

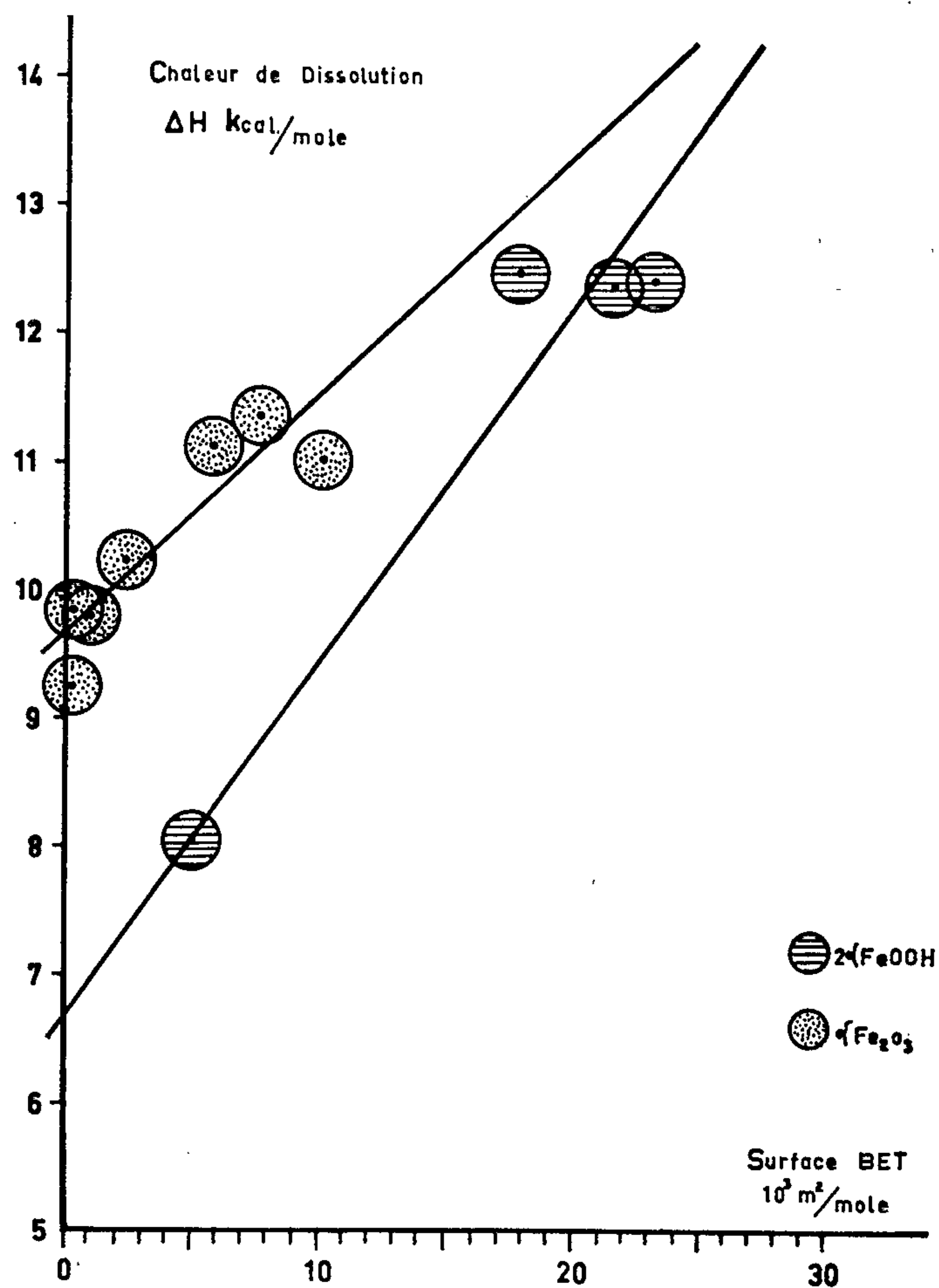


Fig. 1.

en fonction de la surface des échantillons homogènes. Ces résultats sont interprétables en formulant les hypothèses suivantes :

a. l'enthalpie superficielle spécifique est constante pour un corps déterminé;

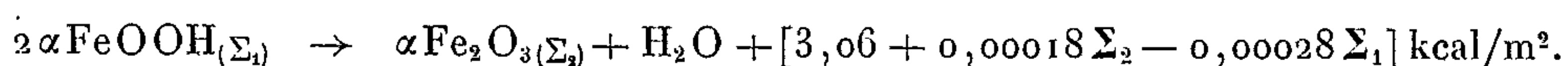
b. l'enthalpie superficielle est la cause des différences de chaleur de dissolution observées;

c. la surface mesurée par la méthode B. E. T. est sensiblement la même que la surface qui disparaît au cours de la dissolution.

Dans ces conditions, la pente des droites ajustées représente l'enthalpie superficielle spécifique ΔH_s.

$$\Delta H_s = 0,28 \text{ cal/m}^2 \text{ pour } 2\alpha FeOOH \quad \text{et} \quad 0,18 \text{ cal/m}^2 \text{ pour } \alpha Fe_2O_3.$$

Ces valeurs, exprimées en ergs par centimètre carré, sont du même ordre de grandeur que l'énergie (ΔG_s) de quelques oxydes liquides (*tableau II*) [(4), (5)]. La réaction de déshydratation entre les corps solides de surface Σ_1 et Σ_2, s'écrit alors, à 70°C :



$$2\alpha FeOOH_{(\Sigma_1)} \rightarrow \alpha Fe_2O_{3(\Sigma_2)} + H_2O + [3,06 + 0,00018\,\Sigma_2 - 0,00028\,\Sigma_1] \text{ kcal/m}^2.$$

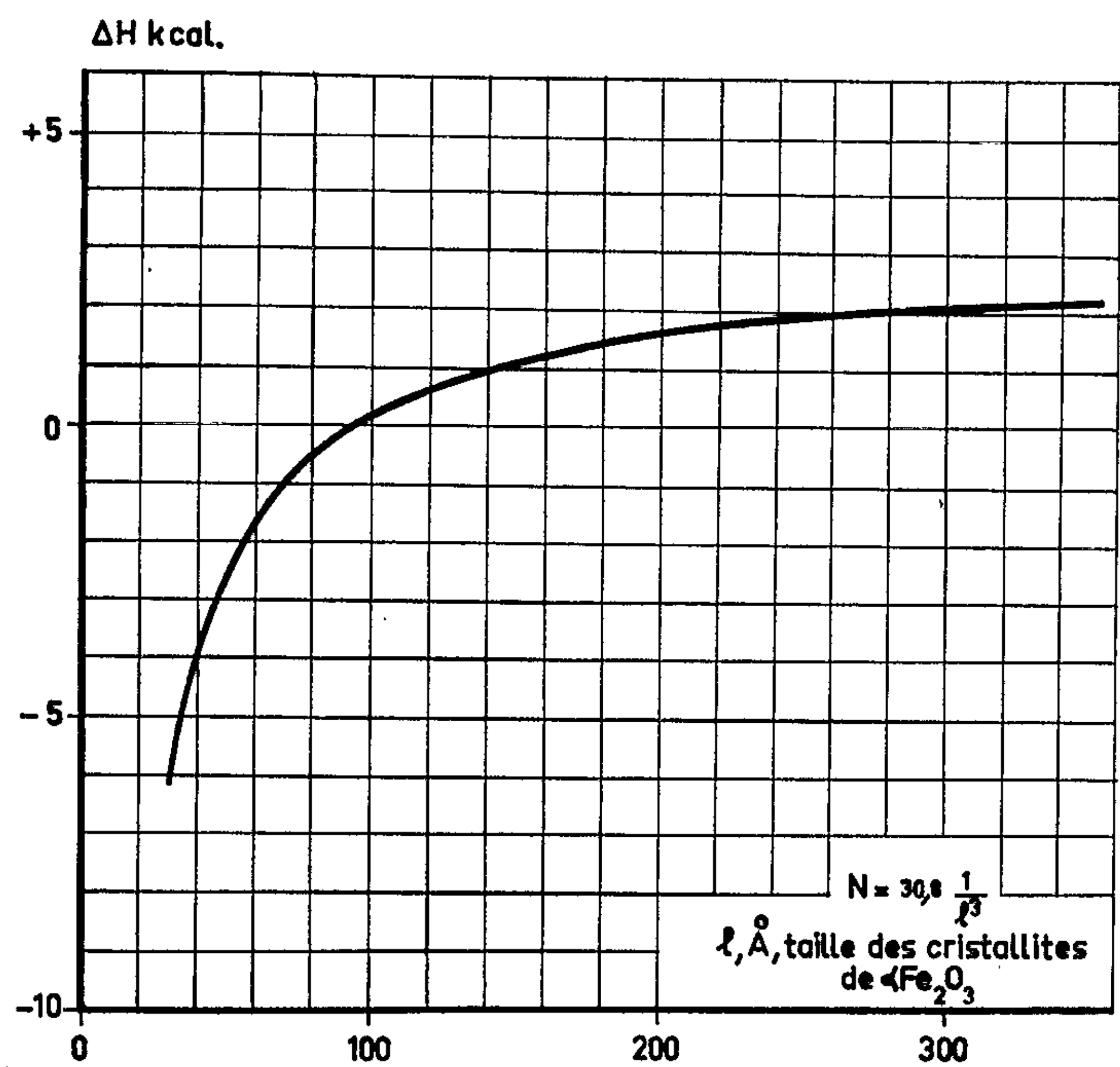


Fig. 2. — Chaleur de déshydratation à état de division constant, et en fonction de la taille des cristallites.
$(2\alpha FeOOH)_N \rightarrow (\alpha Fe_2O_3)_N + H_2O + \Delta H$.

TABLEAU II.

Corps.	Température ($T^\circ K$).	ΔH_s (erg/cm^2).	ΔG_s (erg/cm^2).	Référence.
Al_2O_3	2 320	–	690	W. D. Kingery (4)
FeO	1 693	–	585	P. Kozakevitch (5)
$\alpha FeOOH$	343	1 170	....	Présente étude
αFe_2O_3	343	770		

Ces résultats peuvent aussi être exprimés en fonction de la dimension des cristaux. Considérons 1 mole de masse M, de densité ρ, fractionnée en N morceaux, tous identiques et de forme cubique, de longueur d'arête l; ces grandeurs sont liées :

$$\Sigma = 6\frac{M}{\rho}\frac{1}{l} \quad \text{et} \quad N = \frac{M}{\rho}\frac{1}{l^3}.$$

La réaction réelle peut être considérée comme la résultante de trois termes, séparés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Réaction.	État initial.	État final.	Enthalpie de réaction à 70°C.
Déshydratation	$2\alpha FeOOH_{(l=\infty)}$	$\alpha Fe_2O_{3(l=\infty)} + H_2O$	$+3{,}06$ kcal
Cristallisation	$2\alpha FeOOH_{(l=l_1)}$	$2\alpha FeOOH_{(l=\infty)}$	$-\frac{676}{l_1}$ kcal/Å
Cristallisation	$\alpha Fe_2O_{3(l=l_2)}$	$\alpha Fe_2O_{3(l=\infty)}$	$-\frac{342}{l_2}$ »

Pour simplifier, considérons la déshydratation à degré de division identique pour l'état initial et l'état final, $N_1 = N_2 = N$. Même dans ces conditions, la chaleur de réaction est une fonction de cette valeur commune de N, car l'enthalpie superficielle spécifique n'a pas la même valeur pour $2\alpha FeOOH$ et αFe_2O_3; de plus, la réaction considérée produit une variation de la surface des solides, dont la valeur est

$$\Sigma_2 - \Sigma_1 = 6\left[\left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}\right] N^{\frac{1}{3}}.$$

La figure 2 indique la chaleur de réaction en fonction de la taille des cristallites de αFe_2O_3, pour $N_1 = N_2$.

Nous concluons que, à degré de division identique pour l'état initial et l'état final, la réaction de déshydratation, à 70°C, est endothermique entre gros cristaux et exothermique entre petits cristaux; l'enthalpie de la réaction s'annule pour des cristaux d'environ 100 Å.

L'étude calorimétrique des substances très divisées doit systématiquement tenir compte de l'énergie apportée par cet état de division.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3288.
(2) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5337.
(3) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1939, p. 309.
(4) W. D. KINGERY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 6.
(5) P. KOZAKEVITCH, *Rev. Mét.*, 66, nos 8 et 9, 1949, p. 505.

(*Département Chimie Physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CAPILLARITÉ. — *Sur la viscosité dynamique et intrinsèque des macromolécules.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Constantin Velceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs partant de mesures faites sur une fibre de nylon, cherchent à suggérer l'idée d'utiliser comme méthode générale pour l'étude de la viscosité des fils des substances macromoléculaires, la méthode des oscillations d'un pendule de torsion, dont l'axe est constitué par le fil synthétique.

Pour caractériser les macromolécules (poids moléculaires, degré de polymérisation, etc.), on utilise aujourd'hui assez fréquemment la méthode viscosimétrique, qui permet de déterminer la viscosité intrinsèque de leurs polymères, en utilisant leurs solutions diluées.

A la base de cette méthode il existe diverses relations ([1]) qui n'expliquent pas les anomalies de la viscosité des macromolécules à cause des dissolutions différentes, des interactions polymère-solvant, des polydispersions, etc. Une des premières relations, appliquées dans le cas des polymères linéaires, est celle établie par Staudinger, dans la Chimie colloïdale, à savoir

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_s M.$$

La signification des notations est la suivante : M, le poids moléculaire du polymère, K_s, une constante, c, la concentration et η_{sp} la viscosité spécifique du polymère.

Kuhn étudie théoriquement la relation empirique de Staudinger et la modifie dans le sens suivant

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m M^{\alpha},$$

où α et K_m sont des constantes qui dépendent du système polymère-solvant étudié. Comme η_{sp}/c n'est pas une grandeur constante pour un certain polymère, sauf pour des petites concentrations, Flory, Mark et Houwink emploient l'expression

$$\lim_{c \to 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right] = [\eta],$$

nommée *viscosité intrinsèque* (intrinsic viscosity). De cette manière, on est arrivé à la relation de Fleury-Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM^{a}.$$

Pour la majorité des polymères, l'exposant, a, est compris entre 0,5 et 1. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est calculée par extrapolation d'après le graphique :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K f(c),$$

ou bien d'après la formule semi-empirique de Huggins :

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{1 + k' \eta_{sp}},$$

où k' représente une constante.

La viscosité $[\eta]$ ne peut être regardée comme une valeur propre (qui caractérise l'état de la matière), mais comme une valeur numérique caractéristique pour chaque polymère considéré isolément.

Ainsi, pour la fibre de nylon, qui fait l'objet de la présente Note, si l'on emploie la relation de Fleury-Mark-Houwink, on obtient pour $[\eta]$ la valeur $1{,}12.10^8$ P. Cette valeur ne permet pas d'étudier les propriétés physicomécaniques de la fibre synthétique choisie, elle ne contient pas le sens physique du phénomène étudié.

Dans la présente Note, nous avons cherché à remplacer le procédé qui consiste à dissoudre la macromolécule, sous forme de fibre, dans un solvant adéquat, en mesurant directement la viscosité dynamique du fibre de nylon; on utilise la méthode préconisée par l'un de nous ([2]), qui consiste à mesurer la durée nécessaire pour réduire de moitié l'amplitude initiale des oscillations d'un pendule de torsion, dont l'axe est constitué par la fibre synthétique de nylon.

La formule, qui donne la viscosité dynamique du fil de nylon, est la suivante :

$$\eta = \frac{2{,}8\,J\,l}{\pi r^4 T},$$

où η représente la viscosité dynamique du fil employé, J, le moment d'inertie du pendule, l, la longueur du pendule de torsion, r, le rayon du fil et T, le temps qui réduit de moitié l'amplitude initiale des oscillations.

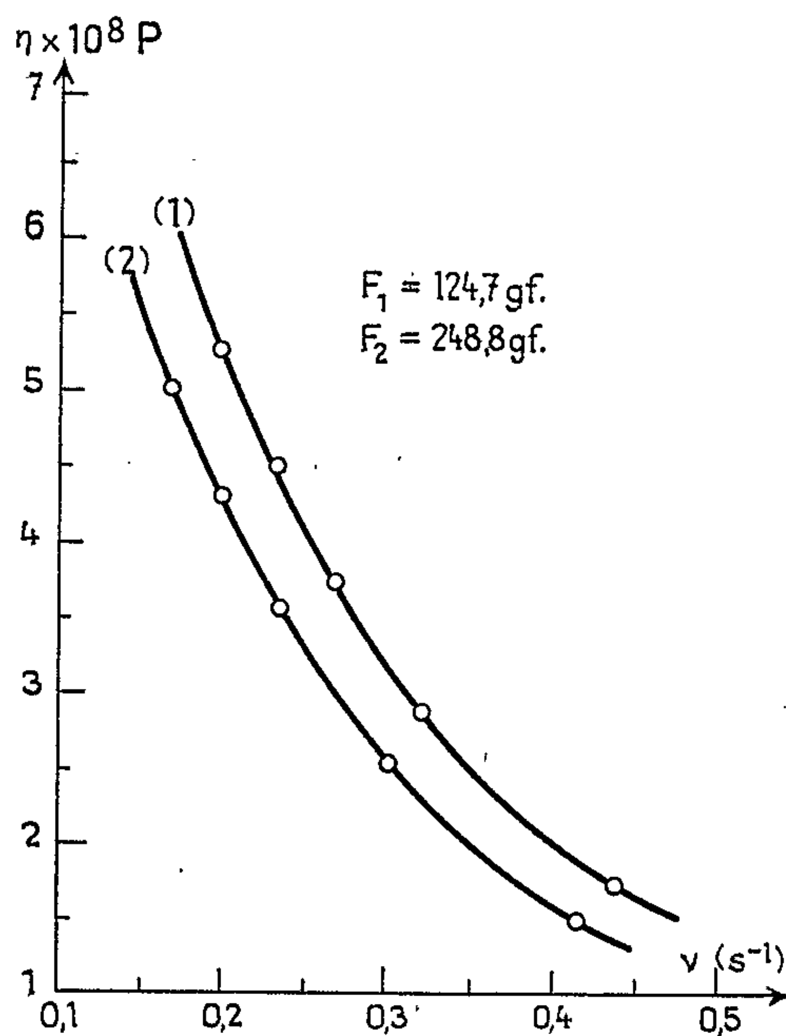
Les résultats expérimentaux correspondants, concernant la fibre de nylon employée (ayant 0,5 mm de diamètre et 50 cm de longueur) sont consignés dans la figure.

Les courbes représentent la dispersion de la viscosité de la fibre de nylon avec la fréquence des oscillations pendulaires. Elles montrent que, pour les grandes fréquences, η tend vers une valeur constante, de l'ordre 1.10^8 P.

Nous mentionnons aussi que, dans le cas de la fibre de nylon employée, soumise à des petites tractions ($F_1 = 124{,}7$ g. f. et $F_2 = 248{,}8$ g. f.) entre des limites de fréquences ayant comme valeurs 0,19 et 0,44 s^{-1}, la valeur moyenne calculée de la viscosité dynamique est 4.10^8 P. Pour des fréquences plus grandes que 0,44 s^{-1}, la valeur η tend vers une limite qui approche de 10^8 P, ce qui s'observe d'après la figure indiquée.

En conclusion, les rapprochements entre les valeurs du coefficient de viscosité dynamique η du fil de nylon, pour les fréquences pour lesquelles il tend vers une valeur constante et celle de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, nous suggèrent l'idée d'utiliser comme méthode générale, pour l'étude des

fils des substances macromoléculaires, celle préconisée dans la présente Note. Elle présente l'avantage d'être plus significative au point de vue de l'interprétation physique, vis-à-vis du coefficient de viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui n'a pas de dimensions, étant un simple coefficient numérique.



Outre cela, la détermination du coefficient dynamique η nous donne la possibilité de déterminer le rapport η/E, où E représente le module de Yong du polymère, rapport qui caractérise sous forme de *temps de relaxation* le comportement viscosoélastique des macromolécules.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, B. II. *Das Makromolekül in Lösungen*, Berlin, Springer-Verlag, 1953.

(2) C. SĂLCEANU, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1798 et 245, 1957, p. 1505. *Voir* la photographie et le diagramme du viscosimètre dans l'erratum du 23 décembre 1957, p. 2571.

(*Université de Timişoara,*
4, boulevard Vasili Pîrvan, Timisoara, Roumanie.)

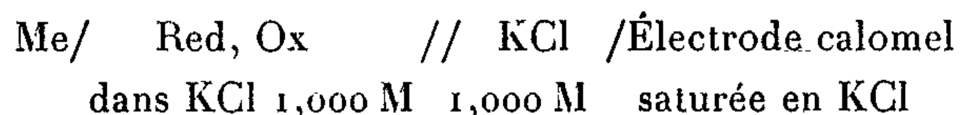
ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de l'établissement spontané de la tension d'équilibre d'un système oxydoréducteur sur électrode indicatrice.* Note (*) de M. **Jean-Claude Bontron**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description d'une méthode expérimentale permettant d'étudier la cinétique d'établissement d'une tension d'électrode, en l'absence de courant extérieur.

L'établissement spontané de la tension d'équilibre d'une électrode, en l'absence de courant extérieur, a été décrit qualitativement ([1]) sur des bases cinétiques : en particulier, pour une tension d'électrode U'_h inférieure à la tension d'équilibre U_h, la densité de courant anodique i_a est plus petite que la densité de courant cathodique i_c. Ces deux quantités tendent à s'égaler et la vitesse de charge de la double couche décroît. U'_h tend vers U_h asymptotiquement. Ce sont les propriétés de la réaction de transfert qui gouvernent l'établissement de la tension.

Nous avons étudié expérimentalement par une méthode oscillographique, le régime transitoire de la tension d'une électrode, au moment de son immersion dans une solution contenant un couple oxydoréducteur.

Nous avons constitué une cellule galvanique du type



et choisi comme couple oxydoréducteur, le système Fe^{2+}-Fe^{3+}, qui nous place dans les conditions décrites ci-dessus.

L'oscilloscope est relié directement aux bornes de la cellule. Du fait de sa grande impédance d'entrée, la densité de courant dans le circuit de mesure est très petite; nous la négligerons. Initialement, l'électrode indicatrice Me ne plonge pas dans la solution. L'immersion provoque le déclenchement du balayage horizontal de l'oscilloscope : pour des vitesses convenables, on peut observer l'évolution de la tension de l'électrode indicatrice en fonction du temps, tension mesurée par rapport à l'électrode à calomel saturée en KCl.

Les électrodes utilisées sont en platine : on forme une microélectrode sphérique par fusion d'un fil de ce métal, selon la méthode de J. Clavilier [([2]), ([3])]. L'électrode est ensuite recuite sous un vide inférieur à 10^{-4} torr, pendant 20 mn à 1500°C. Le chauffage et le refroidissement sont programmés linéairement à la vitesse constante de 2 500°C/h. Après chaque immersion, l'électrode subit d'abord un traitement chimique (lavage à l'eau régale et à l'eau tridistillée), puis le même traitement thermique.

Le montage expérimental, étanche, est en permanence parcouru par un gaz inerte. Il est entièrement en verre pyrex et téflon. Aucune partie n'est graissée. Le montage comporte trois parties :

1° Deux unités de distillation permettent de purifier l'eau distillée du laboratoire. La première unité contient du permanganate de potassium. La pureté de l'eau tridistillée est contrôlée par conductimétrie.

2° Un vase de préparation des solutions *in situ.*

3° Une cellule de mesure à plusieurs compartiments communicants par des robinets. Le premier compartiment contient une grille de platine cylindrique de grande surface qui fixe les impuretés adsorbables de la solution : celle-ci y séjourne plusieurs heures. Dans le deuxième compartiment, se trouve le système d'immersion de l'électrode à étudier : une vis

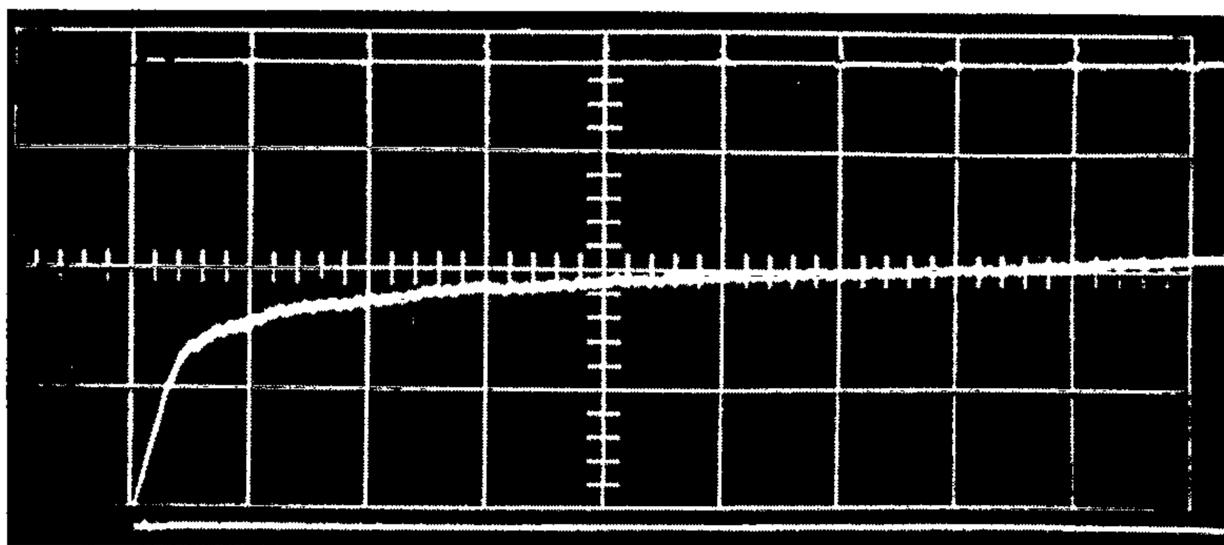


Fig. 1. — Électrode Pt-Fe^{2+}, 0,002 M; Fe^{3+}, 0,002 M; KCl, 1,000 M.
En abscisses, 1 carreau représente 50 μs;
En ordonnées, 1 carreau représente 100 mV.
La ligne horizontale supérieure représente U_h.

micrométrique assure un déplacement vertical lent de l'électrode, sans que celle-ci puisse tourner sur elle-même. Un joint à mercure conserve au montage son étanchéité. Cette pièce métallique est montée sur une pièce en verre qui s'adapte à la cellule par un rodage normalisé. Enfin, l'électrode de référence plonge dans un troisième compartiment par l'intermédiaire d'un pont à KCl 1,0 M.

Les liquides circulent dans le montage par surpression du gaz inerte.

Les solutions sont préparées à partir de produits ultra-purs pour analyse : le chlorure ferreux et le chlorure ferrique sont mélangés en proportions équimoléculaires (0,002, 0,005 et 0,010 M) dans un excès d'électrolyte inerte (KCl, 1,000 M). La cellule est immergée dans une cuve dont l'eau est maintenue à la température constante de 24,65 ± 0,05°C. La cuve thermostatique se trouve elle-même placée dans une enceinte métallique formant cage de Faraday. Toutes les connections entre la cellule et l'oscilloscope sont soigneusement blindées. Cette précaution permet de régler le

déclenchement de l'oscilloscope à son seuil de sensibilité. L'oscilloscope (Tektronix type 581 A équipé d'un tiroir type H) possède un temps de réponse propre égal à 23 ns. Nous avons vérifié expérimentalement que le temps de réponse de notre circuit de mesure était négligeable et ne perturbait pas l'observation des courbes tension-temps qui sont photographiées.

Nous présentons ici les résultats concernant le système Fe^{2+}-Fe^{3+}. Les courbes tension-temps présentent deux parties :

a. dans une première partie, la tension d'électrode augmente rapidement et linéairement : dans le cas de la figure 1, la tension atteint un tiers de sa valeur d'équilibre en 20 μs;

b. on observe ensuite une progression beaucoup plus lente : on voit, sur la figure 2, que 10 ms ne suffisent pas pour atteindre la valeur d'équilibre, vers laquelle on tend asymptotiquement.

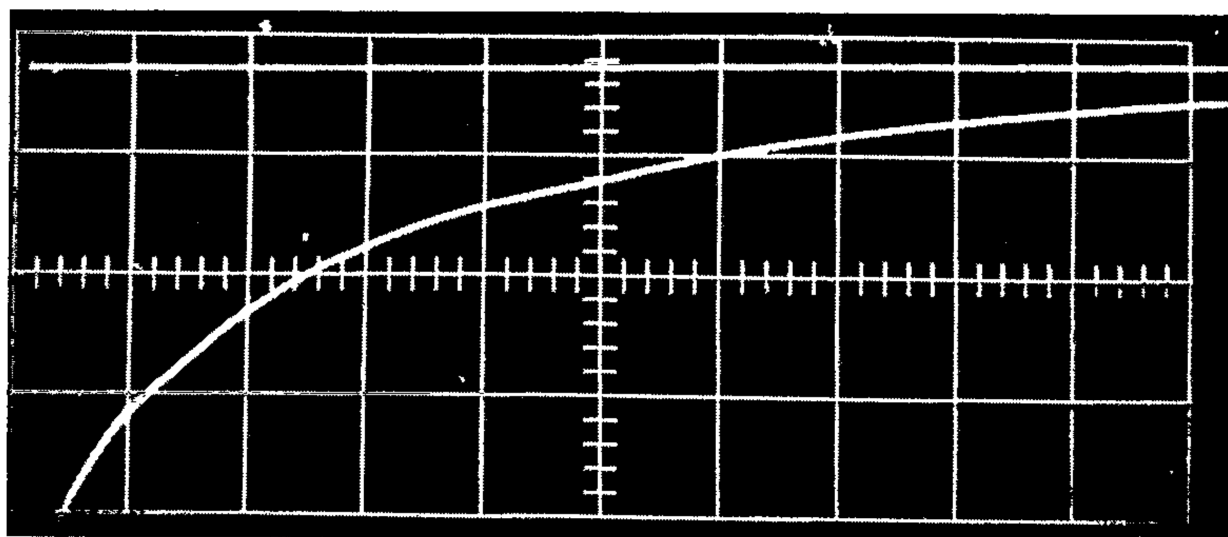


Fig. 2. — Électrode Pt-Fe^{2+}, 0,002 M; Fe^{3+}, 0,002 M; KCl, 1,000 M.
En abscisses, 1 carreau représente 1 ms;
En ordonnées, 1 carreau représente 50 mV.
La ligne horizontale représente U_h.

Nous avons constaté que la préparation de l'électrode avait une grande influence sur la reproductibilité des mesures. Plusieurs électrodes, traitées en même temps de la même façon, ont une réponse identique, mais celle-ci peut varier avec la nature du traitement. Nous avons vérifié qu'un traitement chimique, même énergique, ne suffit pas à régénérer la surface de l'électrode. Il faut y adjoindre le traitement thermique à haute température sous vide.

L'étude en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (en proportions équimoléculaires) montre que le temps de réponse de l'électrode augmente lorsque la concentration diminue, c'est-à-dire lorsque la densité de courant d'échange du système oxydoréducteur diminue.

La technique d'immersion ne semble pas exercer une influence caractéristique sur les résultats. Du fait de sa géométrie sphérique, l'électrode entre toujours en contact de la même manière avec la solution. Il se

produit certainement des mouvements au sein du liquide, mais comme le courant à travers la cellule est pratiquement nul, il ne peut être perturbé.

En résumé, nous pensons qu'il est possible avec cette méthode, d'étudier la cinétique d'établissement des tensions d'électrode, en réunissant des conditions expérimentales très soignées, en particulier pour la préparation des électrodes.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) K. J. VETTER, *Trans. Symposium on Electrodes Processes*, J. Wiley and Sons, New-York, 1959, p. 47.

(2) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.

(3) J. CLAVILLIER et R. PINEAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 891.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la ségrégation des impuretés à l'interface sur la vitesse d'oxydation du fer.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous étudions l'influence des impuretés résiduelles inoxydables sur l'oxydation du fer dans un mélange H_2-H_2O. L'action de ces impuretés sur la vitesse d'oxydation, négligeable en dessous de 910°C (point de transformation α-γ), devient notable au-dessus de cette température. Nous attribuons ce phénomène, d'une part à la diminution importante du coefficient de diffusion des impuretés dans le fer au-dessus de 910°C et, d'autre part, à la forme parfaitement rectiligne de l'interface d'oxydation du fer γ.

Lorsque l'oxydation du fer à haute température est effectuée dans un mélange H_2-H_2O, certaines impuretés ne s'oxydent pas et s'accumulent à l'interface. Nous examinons l'incidence possible de ce phénomène sur le déroulement de la réaction.

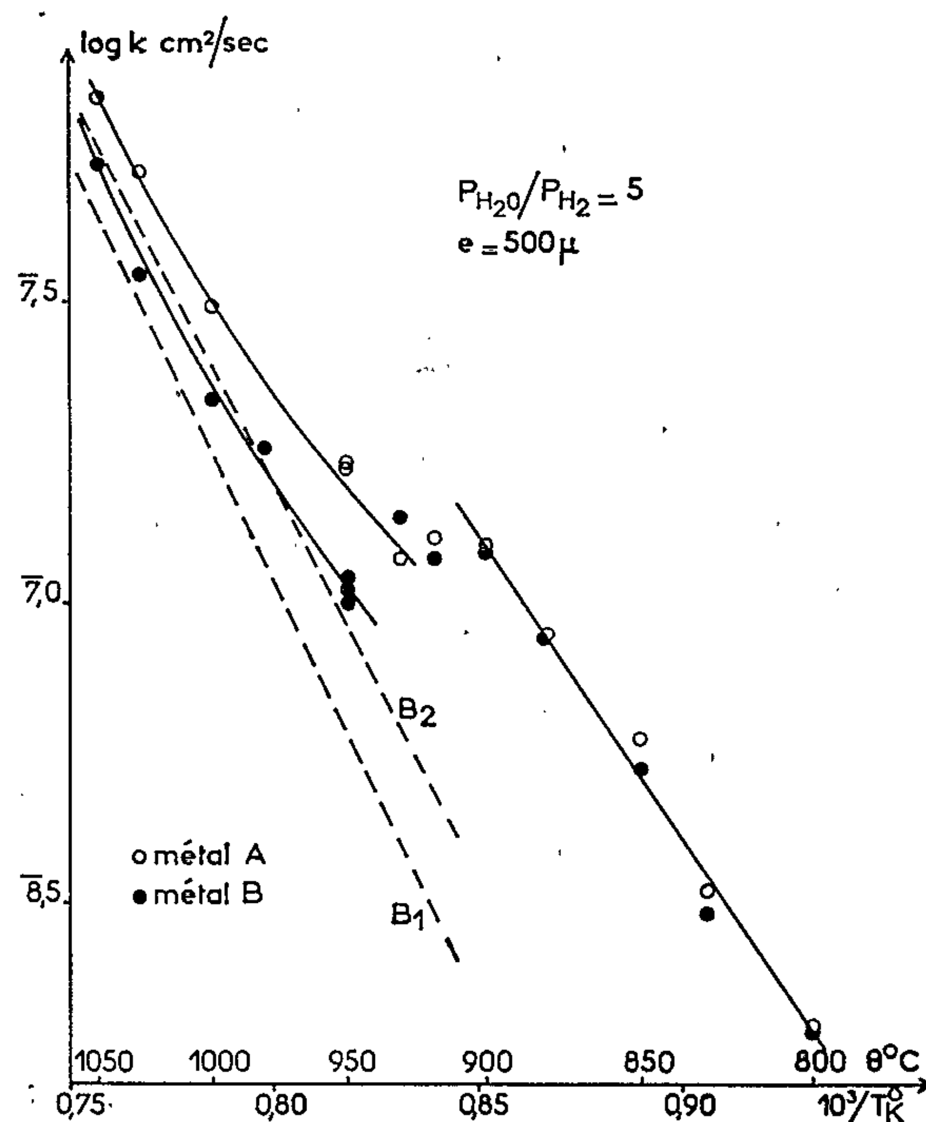


Fig. 1. — Influence des impuretés inoxydables sur la vitesse d'oxydation du fer (représentation d'Arrhénius).

Nous avons oxydé deux séries d'échantillons dont la teneur en impuretés est sensiblement la même, sauf en ce qui concerne le nickel, impureté inoxydable dans nos conditions expérimentales. Dans un cas la teneur en nickel, exprimée en 10^{-6}, est de 10 à 30 (métal A), dans l'autre de 100 (métal B). Dans les deux cas, les autres impuretés inoxydables (Cu, Co, As), les impuretés plus oxydables que le fer et les impuretés métalloïdiques ont une teneur globale inférieure respectivement à 1, 10 et 25. Les oxyda-

tions sont effectuées entre 800 et 1050°C, dans un mélange gazeux dont le rapport des pressions partielles PH_2O/PH_2 est égal à 5. Dans chaque cas nous ajustons la durée de l'oxydation de telle sorte que l'épaisseur des couches d'oxyde soit comprise entre 500 et 600 μ. Après trempe, l'épaisseur d'oxyde formé est mesurée micrographiquement loin des bords de l'échantillon. La moyenne de six mesures permet de déterminer la constante d'oxydation k en centimètres carrés par seconde à l'aide de la relation $e^2 = kt$. Nous négligeons donc la croissance linéaire initiale

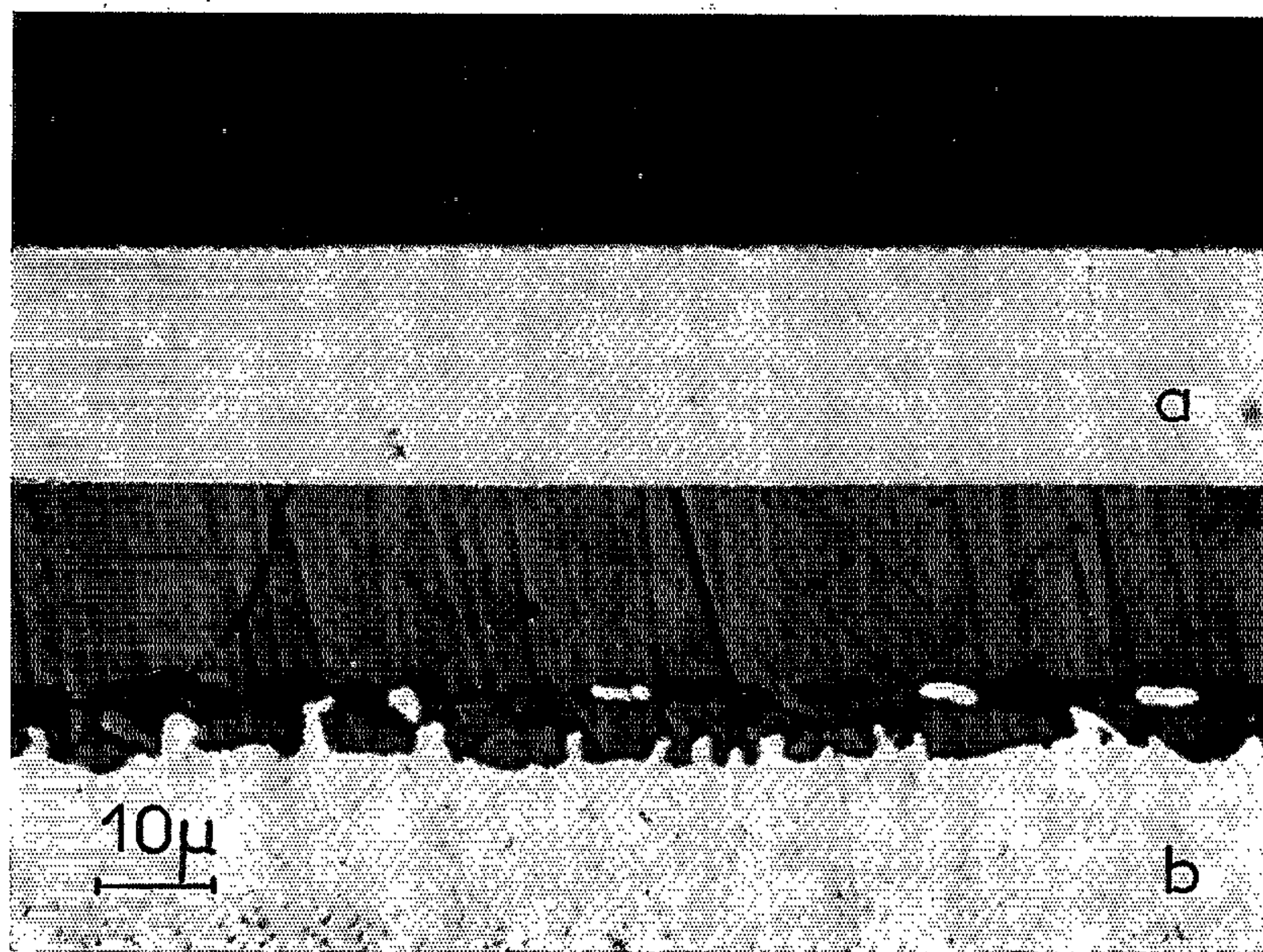


Fig. 2. — Aspect de l'interface dans le cas du métal B oxydé (*a*) à 950°C, (*b*) à 850°C.

de l'oxyde [1]. L'erreur ainsi commise sur k est inférieure à 2 % dans nos conditions expérimentales. Nos observations sont les suivantes :

1. En dessous de 910°C, point de transformation α-γ du fer, la vitesse de l'oxydation dépend très peu de la teneur en nickel. Par contre, au-dessus de cette température, la vitesse d'oxydation est d'autant plus faible que le métal contient plus de nickel (*fig.* 1).

2. En dessous de 910°C, des irrégularités se développent à l'interface. Nous avons précédemment montré que ces irrégularités sont liées à l'apparition d'une mince couche superficielle de fer γ sous l'action du nickel [2]. Par contre, l'interface reste parfaitement rectiligne et la continuité métal-oxyde reste généralement excellente si l'oxydation est effectuée au-dessus de cette température (*fig.* 2).

Ces observations suggèrent que l'action du nickel doit se traduire surtout par une diminution de l'activité chimique du fer à l'interface. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation peut être déterminée théoriquement à chaque température [3].

En effet, dans le cas d'un fer de très haute pureté, contenant moins de $0{,}5.10^{-6}$ de nickel, la constante d'oxydation est pratiquement donnée par la relation (*fig.* 3) :

(1) $$k_0 = A\left(\pi^{\frac{1}{3}} - \pi_0^{\frac{1}{3}}\right)$$

π_0 étant le rapport des pressions partielles PH_2O/PH_2 correspondant à l'équilibre Fe/FeO, π le rapport des pressions partielles du mélange oxydant et A une constante dépendant de la température. Il faut noter que cette relation ne tient plus lorsque les valeurs de π sont supérieures à 5. La vitesse d'oxydation croît alors de plus en plus lentement avec π. Lorsque

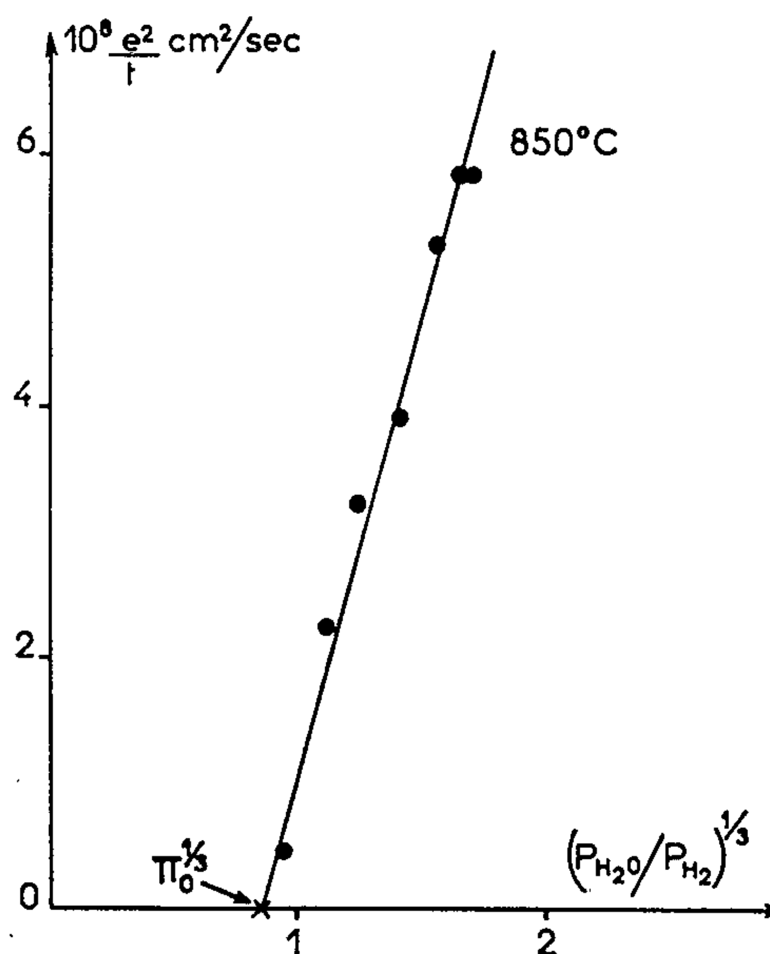


Fig. 3. — Influence du rapport des pressions partielles PH_2O/PH_2 sur la constante d'oxydation k. Entre 700 et 900°C et pour des valeurs de π inférieures à 5, la pente A de la droite est égale à 91 exp (— 47 000/RT).

le métal contient du nickel, la constante d'oxydation k est alors donnée par la relation

(2) $$k = A\left(\pi^{\frac{1}{3}} - \pi_i^{\frac{1}{3}}\right),$$

où π_i est le rapport des pressions partielles du mélange gazeux en équilibre avec un alliage fer-nickel dont la concentration est identique à celle qui existe à l'interface. Puisque la solution solide fer-nickel est presque idéale ([4]), la loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit

(3) $$(1 - C_i)\,\pi_i = \pi_0,$$

où C_i, concentration atomique du nickel à l'interface, est donné par l'expression ([2]) :

(4) $$C_i = \frac{C_0}{2P^2}\,\frac{k}{D},$$

C_0 est la concentration initiale en nickel, P est le coefficient d'expansion de l'oxyde (égal à 2 dans nos expériences) et D, coefficient de diffusion du nickel dans le fer, est égal à 0,77 exp(— 67 000/RT) dans le fer γ et à 1,3 exp(— 56 000/RT) dans le fer α ([5]). Ces relations permettent d'obtenir k/k_0 par résolution graphique. D'autre part, k_0 pour le fer γ s'obtient en extrapolant les résultats obtenus en dessous de 910°C. Nous pouvons ainsi prévoir la constante d'oxydation théorique à chaque température et la comparer à la constante d'oxydation observée dans le cas du métal B dont la teneur en nickel est bien déterminée.

Conformément à l'expérience, nous constatons que l'action du nickel sur la vitesse d'oxydation doit être négligeable en dessous de 910°C et très importante au-dessus de cette température (courbe B_1, *fig.* 1). Nous pensons que le désaccord qui apparaît entre B_1 et la courbe expérimentale est surtout lié à l'augmentation de D avec la concentration. A titre indicatif, nous avons tracé la courbe B_2 obtenue en supposant que D augmente exponentiellement entre le coefficient de diffusion du nickel dans le fer γ ([5]) et le coefficient de self-diffusion du nickel ([6]). Le désaccord reste malgré tout flagrant dans le cas des oxydations effectuées entre 910 et 940°C. Nous suggérons que, dans ce domaine de température, les défauts de structure dus à la transformation $\alpha — \gamma$ du métal sont encore en nombre suffisamment élevé pour entraîner une augmentation importante de la vitesse de diffusion des impuretés. Il faut noter que ces observations indiquent que la concentration en nickel à l'interface doit être très élevée, de l'ordre de 70 %. La couche enrichie en nickel a alors une épaisseur très faible, inférieure à 0,1 μ.

Ainsi, dans le cas du fer oxydé au-dessus de 910°C dans un mélange H_2-H_2O, la vitesse d'oxydation est très sensible à la présence dans le métal d'une faible quantité d'impureté inoxydable. Cela tient essentiellement à deux raisons principales : d'une part, la vitesse de diffusion de ces impuretés dans le fer γ est beaucoup plus faible que dans le fer α, d'autre part l'interface reste alors parfaitement rectiligne et les impuretés ne peuvent s'éliminer par passage dans l'oxyde sous forme d'inclusions comme dans le cas du fer α. L'activité chimique du fer à l'interface diminue alors d'une façon notable.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) J. Paidassi, Article sur le fer dans J. Bénard *L'oxydation des métaux*, 2, Paris, 1964.
([2]) J. Maldy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 372.
([3]) C. Wagner, *J. Electroch. Soc.*, 99, 1952, p. 369.
([4]) O. Kubaschewski et O. von Goldbeck, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 948.
([5]) K. Hirano, M. Cohen et B. L. Averbach, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 440.
([6]) R. E. Hoffman, F. W. Pikus et R. A. Ward, *J. Metals*, 8, 1956, p. 483.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Double incurvation des sous-joints dans l'aluminium pur monocristallin déformé et recuit.* Note (*) de MM. **Gérard Grange, Claude Jourdan, Henri Jean Latière** et Mme **Dhetty Talbot**, transmise par M. Louis Néel.

Le raisonnement suivant basé sur la théorie des dislocations, nous a conduits à une forme singulière de sous-joints que nous avons effectivement observée aux microscopes optique et électronique.

On sait qu'une traction faible appliquée à un monocristal produit, en plus du glissement, une incurvation élastique des plans réticulaires (1). Il en résulte un système de forces (2) agissant sur les dislocations (*fig.* 1);

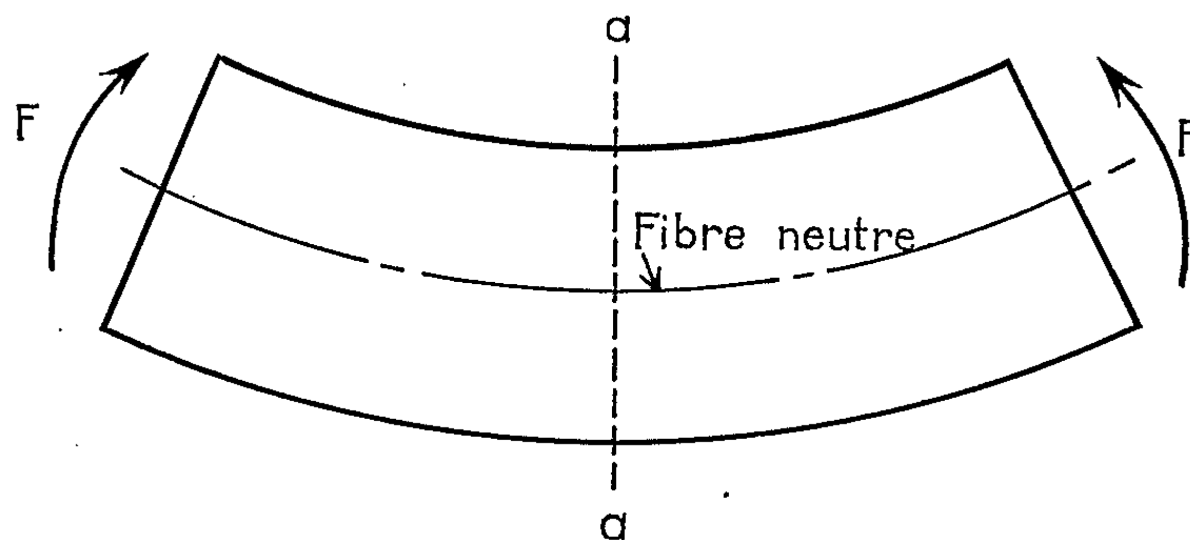


Fig. 1.

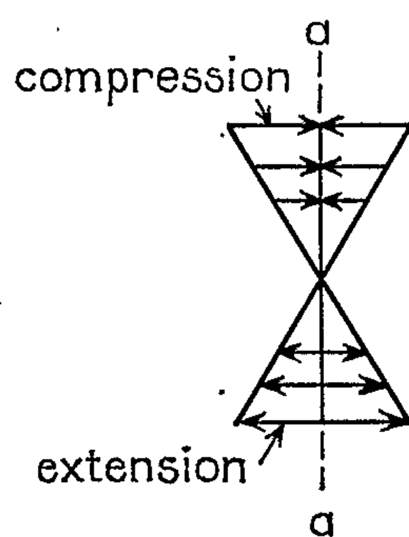


Fig. 2.

la figure 2 indique les tensions le long de la section *a* du cristal incurvé.

La figure 3 représente la distribution des tensions correspondantes sur un plan de glissement oblique, supposé perpendiculaire au plan de la figure, la direction de glissement étant située dans le plan de la figure.

Il suffit alors de tracer une dislocation coin positive (*fig.* 4) pour se rendre compte que la tension de cisaillement (1-2) a pour effet de déplacer l'atome B dans le sens 2 et l'atome A dans le sens 1, ce qui correspond à un mouvement de la dislocation dans le sens 1.

Les dislocations coins positives situées dans la partie supérieure de ce cristal sont donc déplacées vers l'extérieur du cristal. Au fur et à mesure qu'elles s'approchent de la surface elles sont soumises à une force de plus

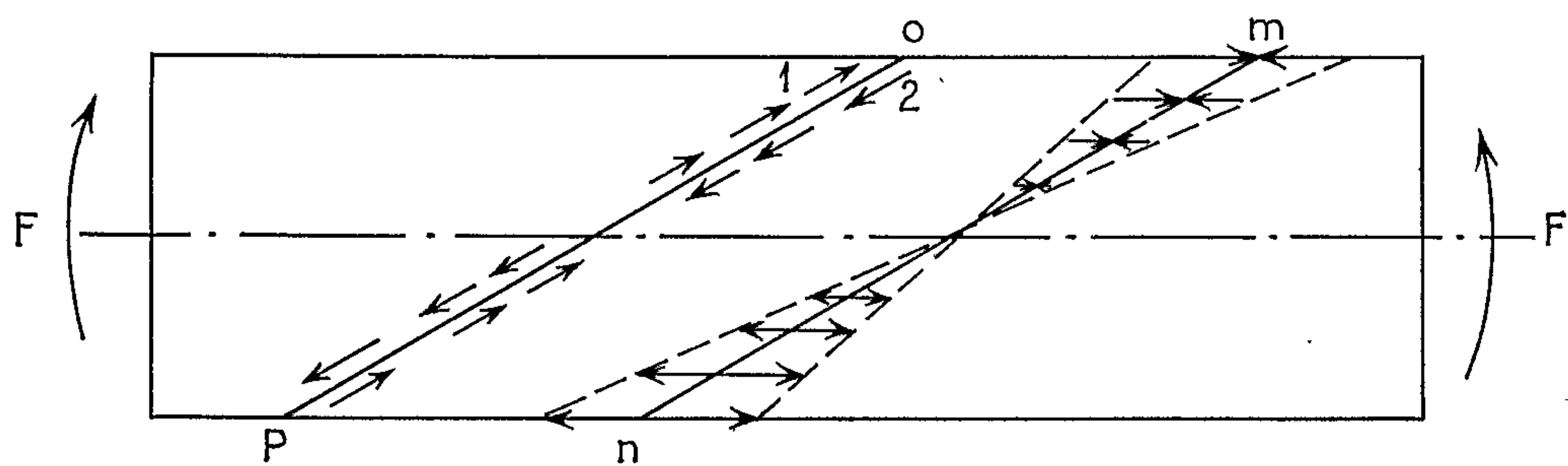


Fig. 3.

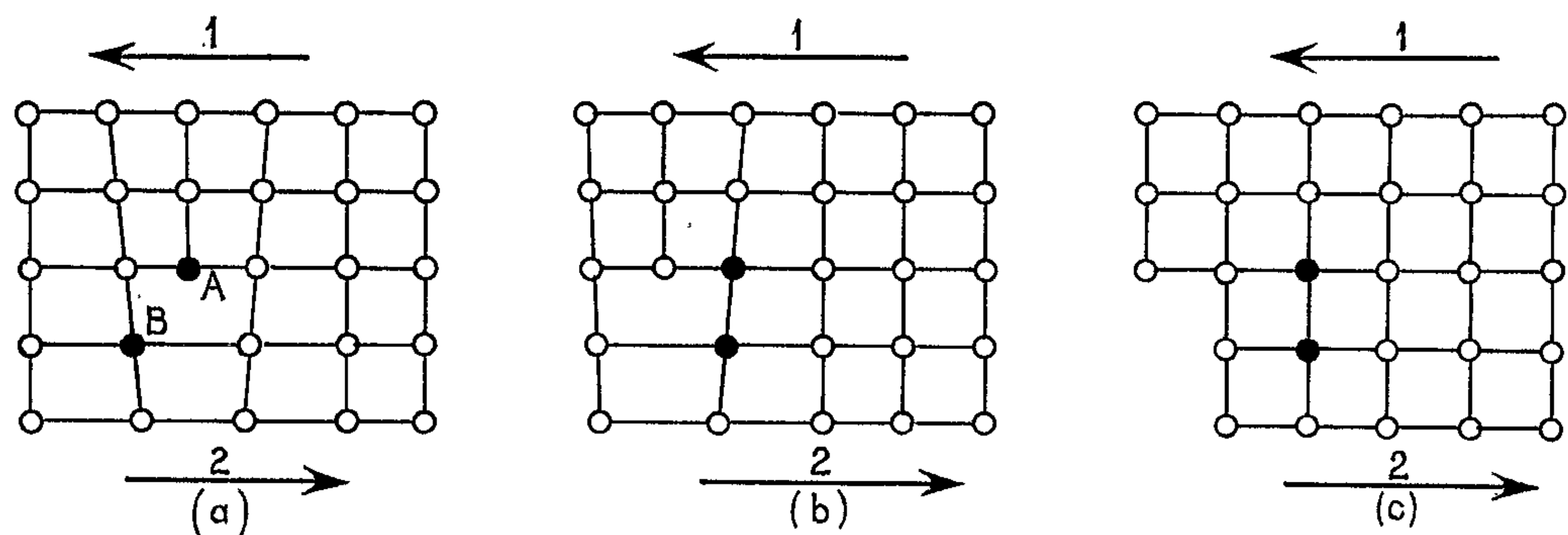


Fig. 4.

en plus intense (*fig.* 3). Elles tendent donc à sortir. Il en est de même pour les dislocations coins positives situées dans la moitié inférieure du cristal, et pour toutes les dislocations en hélice. Par contre, les dislocations coins négatives tendent dans les deux moitiés du cristal à se rapprocher de la fibre neutre. Au fur et à mesure qu'elles s'en rapprochent les forces auxquelles elles sont soumises décroissent.

Elles demeurent donc dans le cristal.

Ces mouvements de dislocations sont schématisés sur la figure 5.

Il reste donc dans le cristal un excès de dislocations coins négatives qui se disposent en parois de Taylor si la température donc leur mobilité est suffisante. Ces parois de Taylor, délimitant les sous-blocs, sont approximativement perpendiculaires aux plans de glissement (*fig.* 6.1).

Au fur et à mesure qu'on poursuit la traction à température élevée, les dislocations coins négatives qui se sont arrangées en parois de Taylor continuent leur déplacement vers la fibre neutre, le long des plans de glissement. Mais plus les dislocations sont initialement éloignées de la fibre neutre, plus elles sont soumises à des forces intenses et plus leur amplitude de déplacement est grande.

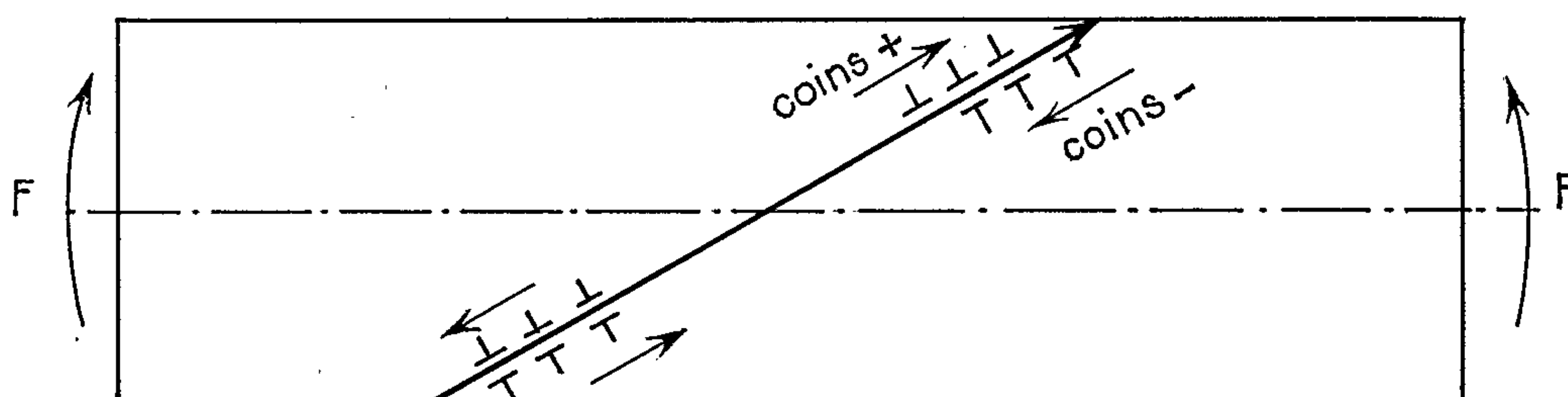


Fig. 5.

On assiste ainsi au fléchissement en forme de S des parois donc des sous-joints (*fig.* 6.2). Une déformation plus accusée (*fig.* 6.3) produit l'aspect torsadé d'ensemble représenté sur la figure 6.4.

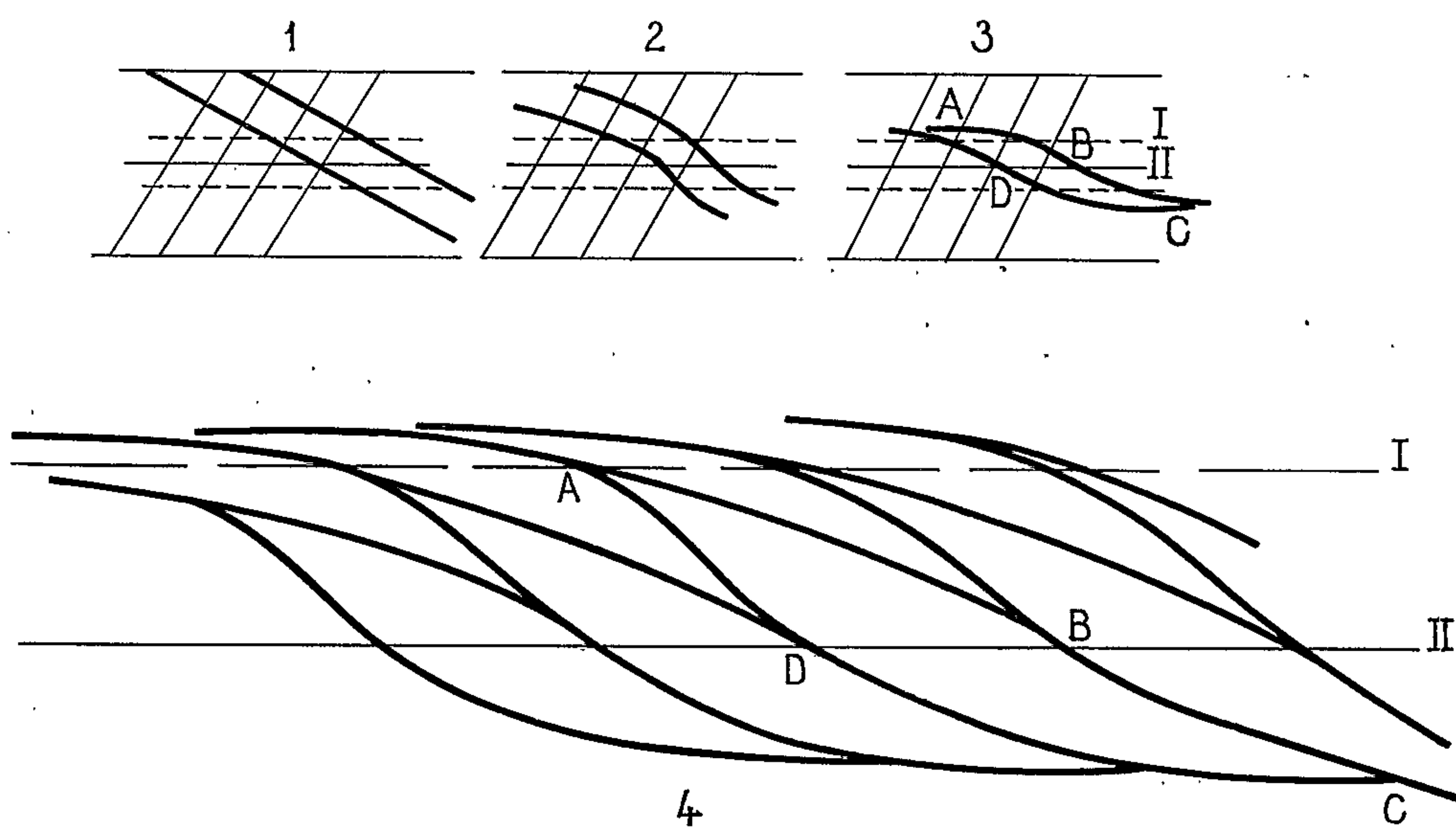


Fig. 6.
Section d'un monocristal soumis à une traction à température élevée.
Traits fins : traces des plans de glissement;
Traits forts : traces des parois de Taylor.

C'est ce qui a été effectivement observé aux microscopes optique et électronique (*fig.* 7).

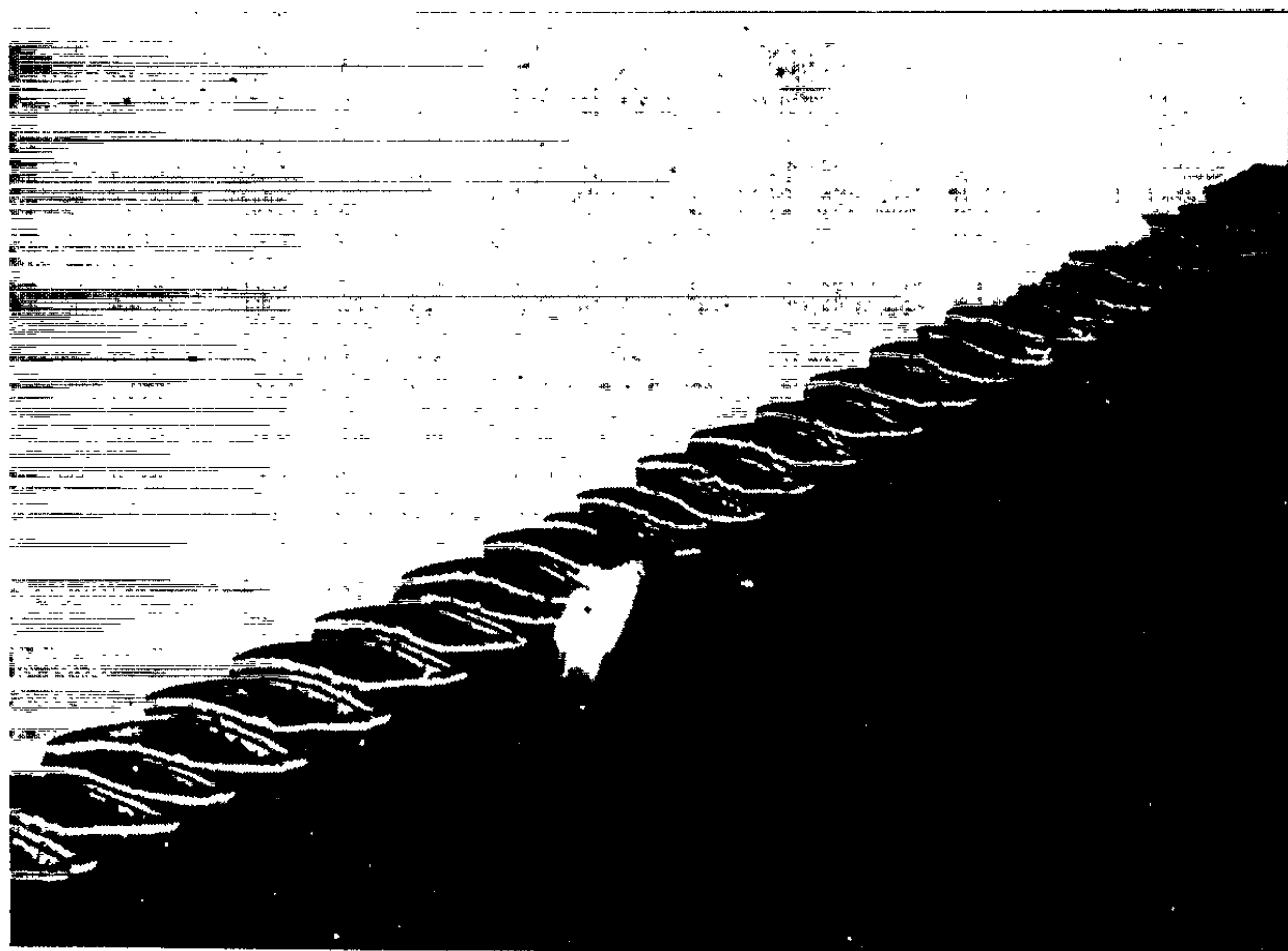


Fig. 7 (G × 5 000).

Un exemple de l'aspect des sous-joints en S observés au microscope électronique. Double réplique. Ombrage au chrome. Monocristal d'aluminium ayant subi des cycles de traction à froid et recuit; on obtient un aspect analogue avec des monocristaux ayant subi des cycles de déformation successivement à chaud et à froid.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. F. Nye, d'après C. S. Barret, *Structure des métaux*, Dunod, Paris, 1957, p. 411.
(2) R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, Hagerty, New-York, 1964, p. 111-114 et 182-189.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du revenu dans les poils de fer.* Note (*) de MM. **Étienne Brouzet** et **René Conte**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du revenu des poils de fer au voisinage de l'ambiante, après écrouissage, conduit à la mesure de chaleurs d'activation sensiblement égales à celles du fluage linéaire, vérifiant ainsi la relation entre les deux phénomènes. La cinétique du revenu indique un mouvement de dislocations par déviation.

On désigne sous le nom général de revenu le phénomène de radoucissement d'un matériau après qu'il ait été durci par écrouissage. La polygonisation et la recristallisation ne sont qu'une forme de revenu, ce dernier pouvant se produire par annihilation de dislocations ou encore par mouvement de dislocations avec l'aide de l'agitation thermique à température ordinaire et même au-dessous ([1]). Nous avons mesuré la chaleur d'activation du revenu des poils de fer, afin de la comparer à la chaleur d'activation du fluage linéaire et de vérifier l'idée déjà ancienne expliquant le fluage linéaire par un état mécanique permanent où le durcissement par écrouissage est contrebalancé par un radoucissement par revenu, et d'autre part, afin de préciser le mécanisme de ce revenu.

Nous désignerons par $h = \partial\sigma_c/\partial\varepsilon$ le coefficient de durcissement défini comme la pente de la courbe force-déformation et le coefficient de revenu au temps t par $r = -(\partial\sigma_c/\partial t)$, où σ_c est la tension interne moyenne dans l'échantillon. Dans une expérience de fluage linéaire nous devrions avoir ([3])

(1) $$d\sigma_c = \left(\frac{\partial\sigma_c}{\partial\varepsilon}\right)_{r=0} d\varepsilon + \left(\frac{\partial\sigma_c}{\partial t}\right)_{\varepsilon'=0} dt = 0.$$

Soit encore pour la vitesse du fluage linéaire ([2]) :

(2) $$K = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{r}{h} = A\, e^{\frac{v\sigma_c}{kT}}$$

en posant [([2]), ([3])]

(3) $$A = C\, e^{-\frac{v\sigma_0}{kT}}\, e^{-\frac{Q(\sigma_0)}{kT}}\, e^{-\frac{v(\sigma_c-\sigma)}{kT}},$$

où v est le volume d'activation.

L'expérience montre que $\sigma_c - \sigma$ est petit, car aussi faible que soit l'augmentation de la charge appliquée σ pendant le fluage linéaire, elle produit toujours une augmentation instantanée de la déformation plastique. Nous pouvons également identifier σ_c avec la tension à la limite élastique comme caractéristique du revenu, puisque pour σ très légèrement supérieur à σ_c nous obtenons une déformation plastique immédiate sans l'aide de l'agitation thermique. Nous aurons donc avec une bonne approximation [([3]), ([4])]

(4) $$A = C\, e^{-\frac{v\sigma_0}{kT}}\, e^{-\frac{Q(\sigma_0)}{kT}}.$$

Il vient finalement

$$K = -\frac{1}{h}\left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial t}\right)_{\varepsilon'=0} = C\, e^{-\frac{v\sigma_0}{kT}}\, e^{-\frac{Q(\sigma_0)}{kT}}\, e^{\frac{v\sigma_c}{kT}}, \tag{5}$$

équation différentielle qui, résolue, donne ([3])

$$\sigma_c(t) = -\frac{kT}{v}\,\text{Log}\left\{\frac{vAh}{kT}(t + t_0)\right\}, \tag{6}$$

où t_0 est une constante d'intégration. Au temps $t = 0$ nous aurons la limite élastique $\sigma(0)$ après écrouissage, au début du revenu

$$\sigma_c(0) = -\frac{kT}{v}\,\text{Log}\left\{\frac{vAh}{kT}\,t_0\right\} \tag{7}$$

et finalement

$$\sigma_c(t) = \sigma_c(0) - \frac{kT}{v}\,\text{Log}\left\{\frac{t}{t_0} + 1\right\}. \tag{8}$$

La limite élastique devrait décroître logarithmiquement avec le temps à partir d'une valeur initiale σ_c (o).

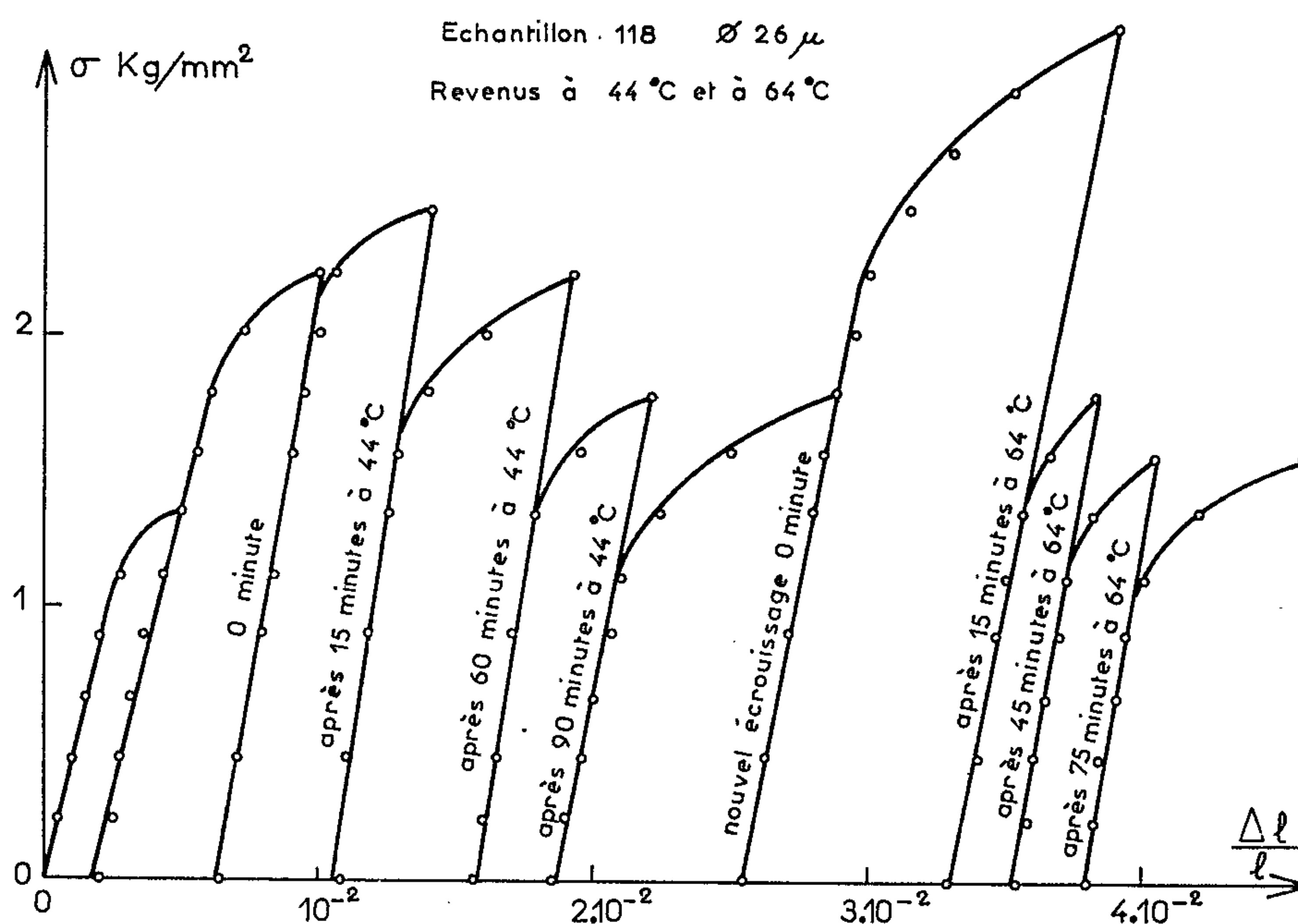


Fig. 1.

Afin de vérifier cette loi, nous avons entrepris une série d'expériences sur les poils de fer. σ_c est défini comme la force de cisaillement (force dans le plan de glissement, dans la direction du glissement) pour laquelle on commence à apprécier une déviation à la loi de Hooke, c'est-à-dire un début de plasticité. Le poil est écroui jusqu'à un certain taux comme le montre la figure 1, puis déchargé et recuit pendant un certain temps à

une température déterminée, cette opération étant répétée à différentes températures et pendant différents intervalles de temps. Un exemple de l'influence de la température de recuit est donné figure 1 où les trois premières courbes rendent compte de l'écrouissage initial. La figure 2 donne la variation de σ_c en fonction du temps pour deux températures différentes; sur cette figure sont représentés les points expérimentaux et les courbes ayant pour équation la relation (8).

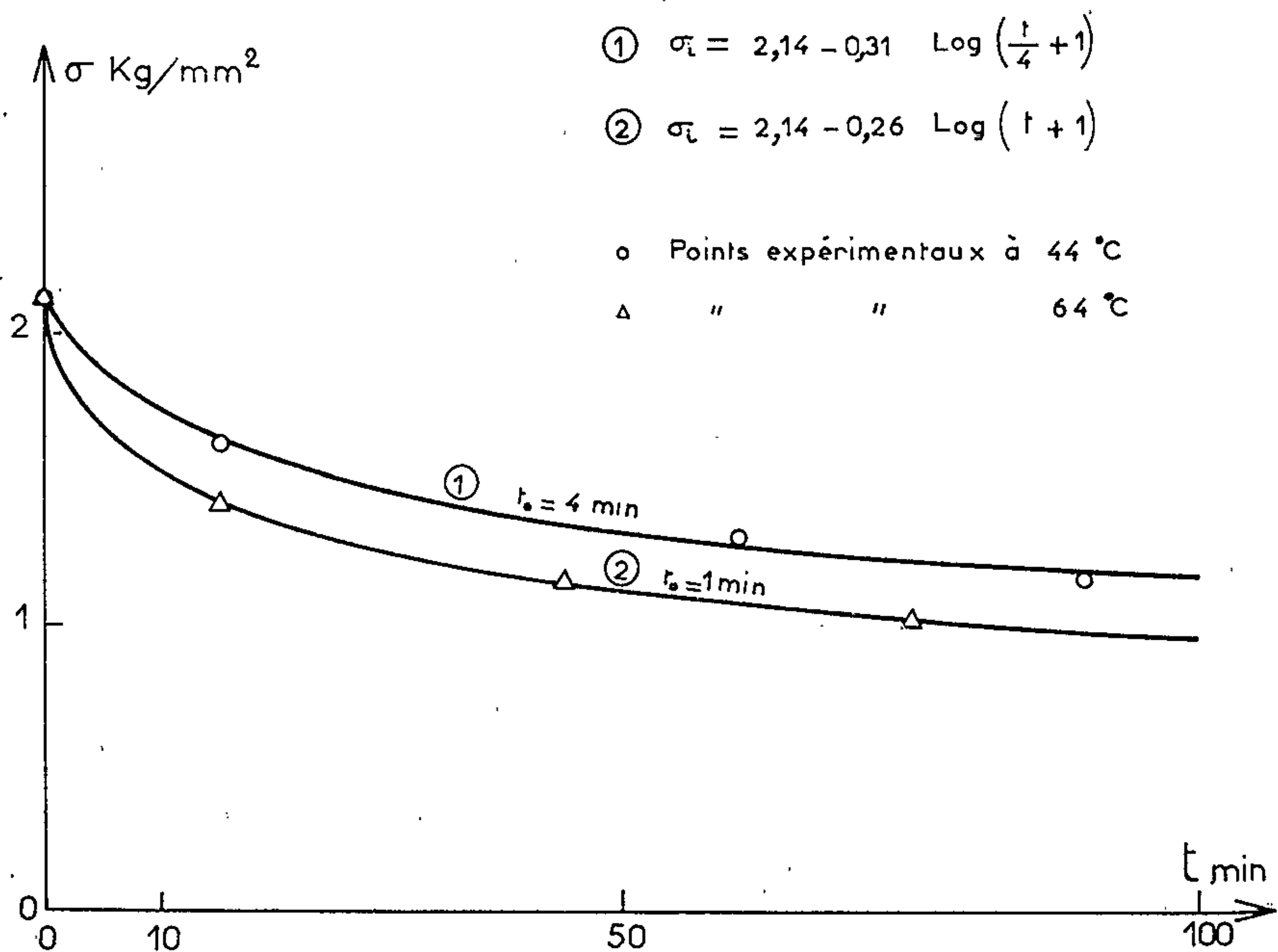


Fig. 2.

L'énergie d'activation peut être déduite des valeurs de t_0 à différentes températures; en substituant A tiré de (4) l'équation (7) devient

$$\operatorname{Log}\frac{t_0}{T}=\frac{Q[\sigma_c(0)]}{kT}-\operatorname{Log}C-\operatorname{Log}\left\{\frac{\nu h}{k}\right\}.$$

Pour deux températures T_1 et T_2 suffisamment rapprochées on pourra considérer $\operatorname{Log}(\nu h/k)$ constant et il vient

$$\operatorname{Log}\left\{\frac{t_{01}}{T_1}\frac{T_2}{t_{02}}\right\}=\frac{Q[\sigma_c(0)]}{k}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right),$$

t_{01} et t_{02} sont les valeurs de t_0 aux températures T_1 et T_2.

Le tableau suivant donne les valeurs des paramètres pour deux échantillons étudiés :

$\sigma_c(0)$ (kg/mm²).	ν (eV.mm²/kg).	T (°C).	t_0 min.	$Q[\sigma_c(0)]$ (eV).
2,1	10^{-1}	44 64	4 1	0,7
2,3	$1,1.10^{-1}$	40 60	3 1	0,67

Il apparaît que la valeur du volume d'activation v est sensiblement la même que celle déduite des courbes de fluage, l'énergie d'activation étant légèrement inférieure (2), mais compte tenu de la précision avec laquelle on détermine la limite élastique il semble que l'accord soit satisfaisant. La courbe et les points de la figure 2 indiquant une décroissance logarithmique de σ_r avec le temps suivant l'équation (8) vérifient bien l'idée que le fluage linéaire dans les poils de fer est le résultat d'un équilibre entre durcissement par écrouissage et radoucissement par revenu [(3), (4)]. La vitesse de revenu $d\sigma_r/dt$ qui décroît en $1/t$ est caractéristique d'un revenu par déviations de dislocations (5). A titre de vérification nous avons bien observé qu'à 77°K où l'on a du fluage logarithmique le revenu ne se produit plus.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. Friedel, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(2) E. Brouzet et R. Conte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4746.

(3) A. H. Cottrel et V. Aytekin, *J. Inst. Metal.*, 77, 1950, p. 389.

(4) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic flow in Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1961.

(5) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.

(*Centre de Recherches sur les très basses températures*, B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur l'influence de la pureté du nickel sur son amortissement interne.* Note (*) de MM. **Bernard Dubois** et **Omourtague Dimitrov**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des mesures de frottement interne complètent une étude relative à l'influence de la pureté du nickel sur quelques-unes de ses propriétés (1). Nous avons tiré parti de la grande variété de nuances dont nous disposons pour mettre en relief l'évolution de la courbe amortissement-amplitude lorsque la teneur globale en impuretés diminue.

Les essais sont effectués au moyen d'un pendule de torsion oscillant à la fréquence de 2 Hz. L'échantillon est un fil de 20 cm de longueur et de 0,55 mm de diamètre.

Nous avions à notre disposition pour cette étude, une gamme de matériaux allant du nickel électrolytique commercial au métal purifié par la méthode de la zone fondue (2). Les puretés de ces nuances peuvent être repérées par le rapport des résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante $\rho_{H} = \rho_{20,3°K}/\rho_{294°K}$. Les éprouvettes sont mises en forme par tréfilage, le taux de réduction de section $(S_0 - S)/S_0$ (S_0, section initiale; S, section finale) étant de 80 %. Ensuite nous effectuons un recuit, en général de longue durée, à haute température, de façon à obtenir un état recristallisé aussi parfait que possible. Pour chaque nuance de nickel, nous avons groupé dans le tableau,

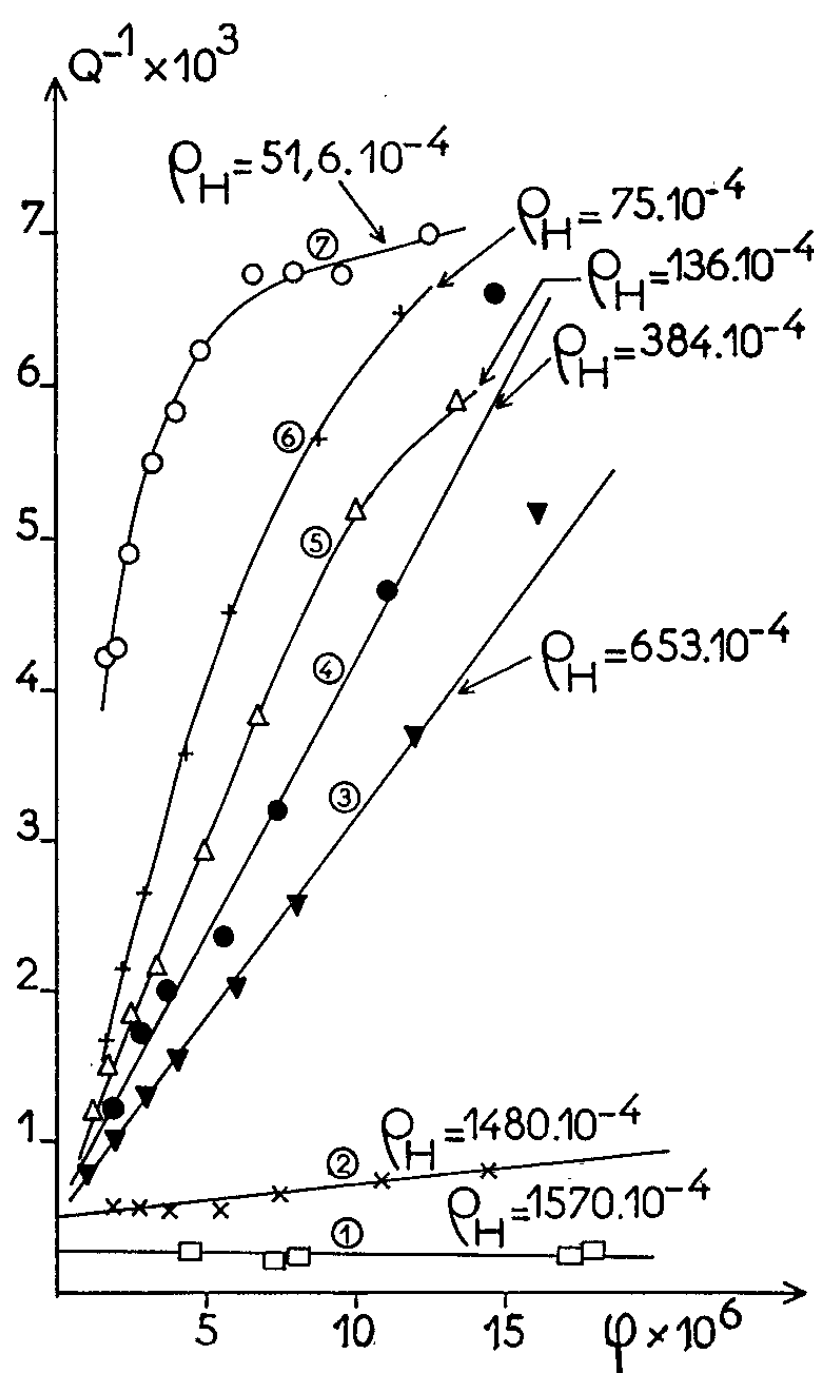
Tableau.

Caractéristiques des nuances de nickel étudiées.

	Temps de recuit atmosphère et température de recuit.	Grosseur de grain déterminée suivant l'axe du fil (μm).	$\rho_H = \frac{\rho_{20,4°K}}{\rho_{294°K}}$ mesuré après détermination du frottement interne.
Nickel d'origine carbonyle......	12 h sous argon à 1200°C	190	$75,5.10^{-4}$
Nickel d'origine carbonyle après 22 passages de zone fondue (ZF 22 C)..................	Id.	330	51,6 »
Nickel électrolytique A........	»	100	1480 »
Nickel électrolytique A après 4 passages de zone fondue (ZF 4 E)....................	»	90	653,3 »
Nickel électrolytique A après 22 passages de zone fondue (ZF 22 E)..................	»	220	384 »
Nickel électrolytique B.........	»	250	136,3 »
Nickel électrolytique C (99,5 %)..	1 h sous hydrogène à 1000°C	20	1570 »

d'une part le traitement thermique et la grosseur de grain correspondante, d'autre part la valeur du rapport des résistivités du métal recuit, mesurée après la détermination du frottement interne.

Nous avons porté notre attention sur la variation avec l'amplitude de l'amortissement interne d'origine non magnétique. Le frottement interne est exprimé par $Q^{-1} = \delta/\pi$; δ, décrément logarithmique des oscillations



Comparaison entre le rapport des résistivités électriques ρ_H et la forme de la courbe amortissement-amplitude sous champ magnétique.

(1) Nickel électrolytique C;
(2) Nickel électrolytique A;
(3) Nickel électrolytique A après 4 passages de zone fondue (ZF 4 E);
(4) Nickel électrolytique A après 22 passages de zone fondue (ZF 22 E);
(5) Nickel électrolytique B;
(6) Nickel d'origine carbonyle;
(7) Nickel d'origine carbonyle après 22 passages de zone fondue (ZF 22 C).

Les grosseurs de grain et les recuits sont donnés dans le tableau.

libres du pendule. La déformation est indiquée par l'angle de torsion maximal φ calculé sur la surface externe du fil. Un champ magnétique continu de 300 Oe, appliqué suivant l'axe du fil, oriente l'aimantation dans sa direction et nous permet de nous affranchir de la fraction d'amortissement d'origine ferromagnétique ([3]).

Les résultats relatifs à sept nuances de nickel sont portés sur le graphique de la figure. Nous avons également indiqué une évaluation de la pureté globale de chaque échantillon au moyen du rapport $\rho_{\rm II}$. L'influence de la pureté du nickel sur son frottement interne se traduit alors de deux manières différentes :

1° Dans un domaine de déformations inférieures à 10^{-5}, il apparaît, pour une amplitude donnée, une croissance du frottement interne avec la pureté du métal. Le nickel de zone fondue, possédant le rapport de résistivité le plus faible, présente le frottement interne le plus élevé. Ce résultat peut être retrouvé même si la taille de grain de ce métal n'atteint que 200 μm.

2° Nous remarquons également une évolution de la forme de la courbe amortissement-amplitude. Pour des valeurs de $\rho_{\rm II}$ supérieures à 136.10^{-4}, la relation est linéaire et la pente est d'autant plus grande que le rapport $\rho_{\rm II}$ est plus faible. Lorsque le rapport $\rho_{\rm II}$ devient inférieur à 136.10^{-4}, la courbe s'incurve vers l'axe des déformations et ceci d'autant plus que le métal est plus pur.

Nous avons tenté de comparer nos résultats au modèle d'ancrage des dislocations par les atomes d'impuretés ([4]). La relation linéaire entre $\log(Q^{-1}\varphi)$ et φ^{-1} du modèle de Granato et Lücke n'apparaît pas très bien vérifiée. Dès une amplitude de $\varphi = 5.10^{-6}$, les courbes expérimentales s'écartent de la linéarité, l'écart étant d'autant plus grand que le métal est plus impur.

En résumé, nous montrons une modification importante dans la forme de la courbe amortissement interne-amplitude du nickel lorsque le métal devient de plus en plus pur. L'accord avec la théorie de Granato et Lucke ne paraît pas très satisfaisant, mais il est possible qu'un nickel de très haute pureté constitue un meilleur élément de comparaison.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) B. Dubois et O. Dimitrov, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, n° 9, 1964, p. 605-621.
([2]) B. Dubois et A. M. Waché, *Rev. Nickel*, novembre-décembre 1964.
([3]) J. L. Snoek, *Physica*, 8, n° 7, 1941, p. 745-747.
([4]) K. Lücke et A. Granato, *Dislocations and mechanical properties of crystals*, Conférence de Lake Placid, 1956, p. 439.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Quelques résultats d'une étude des polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire, cristallisés en masse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Arlie**, **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons, dans deux Notes récentes, présenté les résultats les plus marquants d'une étude de deux polyoxyéthylènes, l'un de masse moléculaire élevée ([1]), l'autre de masse moyenne ([2]). Dans les deux cas, le polymère cristallise avec une structure lamellaire : les chaînes macro-

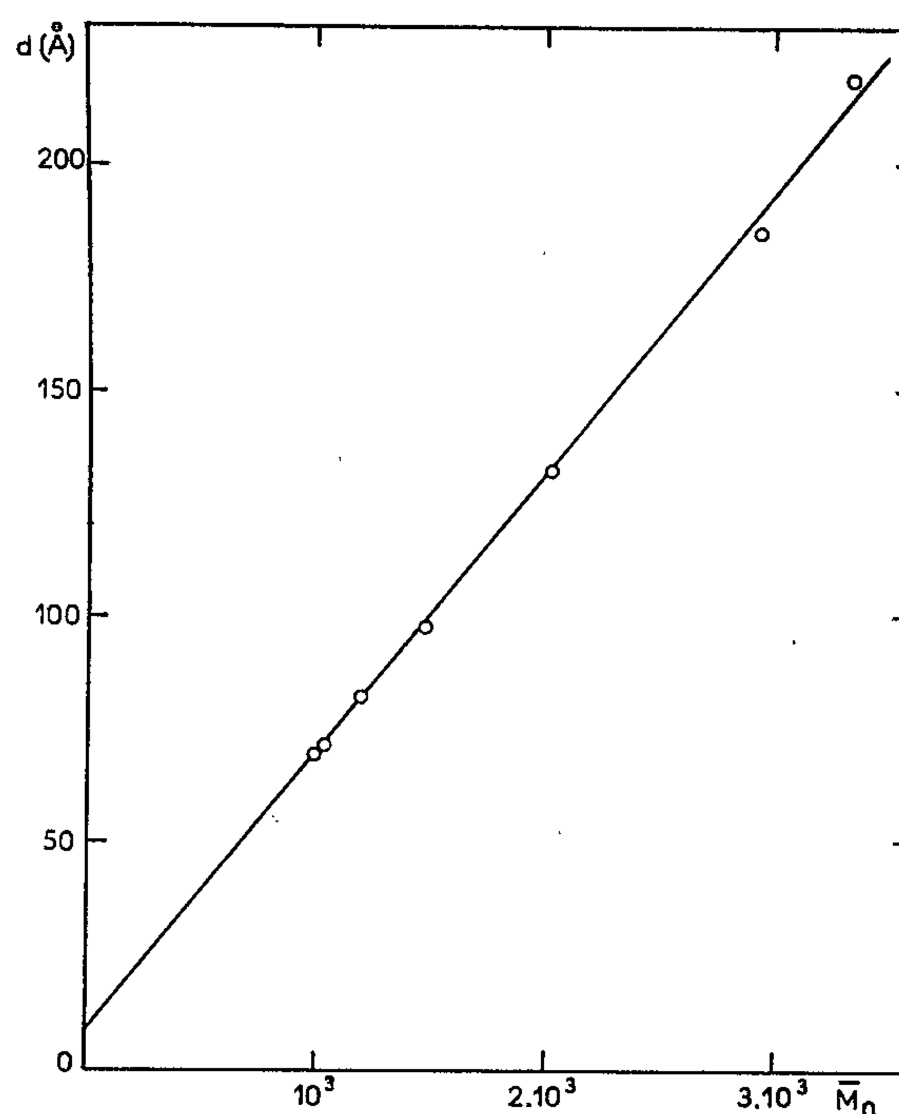


Fig. 1.

moléculaires, dirigées normalement au plan des feuillets, sont plus ou moins repliées sur elles-mêmes et leur nombre de repliement dépend aussi bien de la masse moléculaire que de la température de cristallisation.

Dans la présente Note, nous décrivons quelques résultats que nous avons obtenus dans une étude de plusieurs polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire. On sait, en effet, que dans ce cas, les chaînes ne sont pas repliées sur elles-mêmes, mais complètement étirées ([3]); l'étude de la variation de l'épaisseur des lamelles en fonction de la masse moléculaire n'a pourtant pas encore été effectuée de façon précise.

Nous avions à notre disposition sept polyoxyéthylènes, provenant des Établissements Hoechst, dont nous avons déterminé, par dosage des groupes hydroxyles terminaux [4], les masses moléculaires moyennes en nombre, comprises entre 1000 et 3 500. Les techniques auxquelles nous avons fait appel sont, comme précédemment [[1], [2]] la diffraction des rayons X aux petits angles et la picnométrie; cette dernière nous a permis, d'une part le contrôle du processus de cristallisation, d'autre part la mesure du volume spécifique.

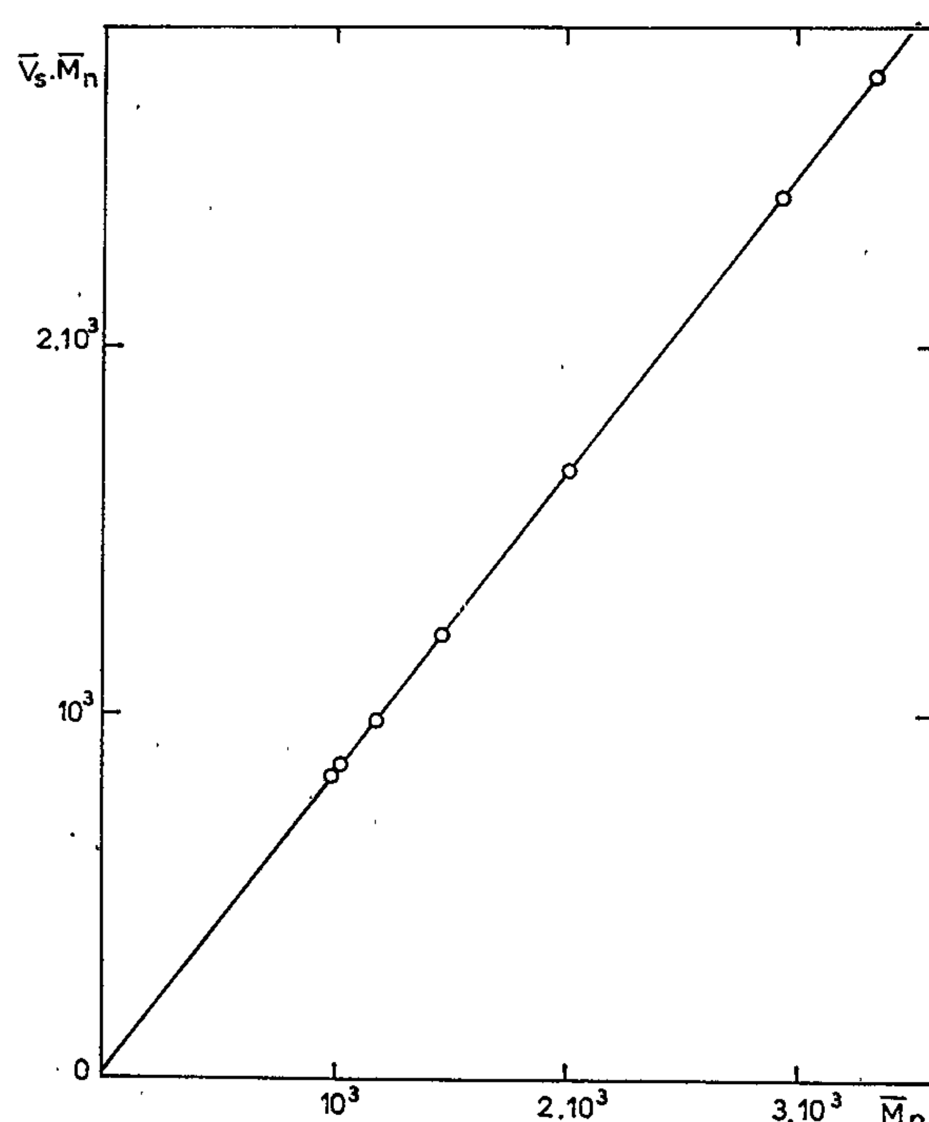


Fig. 2.

Dans une première partie, nous avons examiné au moyen de la diffraction des rayons X les échantillons à température ordinaire. Ceux-ci, contenus dans une cellule étanche, étaient au préalable fondus par chauffage à 70°C pendant 15 mn, puis cristallisés par trempe dans un thermostat à 25°C. Les diagrammes de diffraction contiennent, dans leur région centrale, quatre ou cinq raies fines et équidistantes, dont la position fournit directement la valeur de l'épaisseur des lamelles de polymère. L'évolution de ce paramètre en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n (*fig.* 1) est linéaire et peut se représenter par l'équation (*d* étant exprimée en angströms) :

$$d = 7 + 6{,}21 . 10^{-2} M_n.$$

Il est intéressant de confronter cette équation avec celle qu'on peut établir par le calcul en supposant les chaînes macromoléculaires perpendiculaires au plan des lamelles et totalement étirées :

$$d = d_0 + \frac{M_n}{m},$$

dans laquelle m désigne la masse moléculaire par unité de longueur de la chaîne (dans la conformation hélicoïdale qu'elle adopte à l'état cristallin) et d_0 l'incrément d'épaisseur dû aux extrémités des macromolécules. En identifiant les deux expressions on obtient $d_0 \sim 7$ Å et $m = 16,1$ Å^{-1}. L'accord entre cette dernière valeur et celle [$m = 15,8$ Å^{-1} (5)] obtenue par l'étude du diagramme de diffraction d'échantillons étirés en fibres est excellent. Les chaînes macromoléculaires sont donc bien complètement étirées et dirigées normalement par rapport au plan des feuillets.

Deux remarques s'imposent à propos de la finesse des raies de diffraction. La première concerne l'utilisation des données de diffraction aux petits angles pour l'évaluation de la masse moléculaire moyenne en nombre; la précision de cette évaluation, identique à celle de la mesure des espacements d, est de l'ordre de 1 %. La seconde a trait à la polymolécularité des échantillons; celle-ci, n'affectant pas la finesse des raies, semble ne jouer qu'un rôle secondaire. Il est indéniable cependant que, pour chaque échantillon, les masses moléculaires s'échelonnent dans un intervalle assez large. S'il est difficile de préciser si le mélange des macromolécules de longueurs différentes s'effectue à l'échelle moléculaire ou à l'échelle des lamelles, il est par contre évident qu'il n'y a pas de fractionnement net, entraînant la localisation des macromolécules dans des domaines distincts, chacun contenant un grand nombre de feuillets de même épaisseur.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes attachés à déterminer le volume spécifique $\overline{V}_c$ du polyoxyéthylène cristallin. En effet, la méthode habituellement utilisée dans ce but, à savoir l'interprétation des données cristallographiques fournies par les diagrammes de diffraction d'échantillons étirés en fibres, repose sur la connaissance de quatre paramètres, les côtés a, b, c et l'angle γ de la maille monoclinique; sa précision est donc limitée. C'est ainsi qu'ont été obtenues à 25°C les valeurs suivantes (6) :

Auteurs	a (Å).	b (Å).	c (Å).	γ.	V_c (cm³ g⁻¹).
Richards.........	$8,03 \pm 0,06$	$13,09 \pm 0,06$	$19,52 \pm 0,13$	125°08′ ± 22′	$0,819 \pm 0,015$
Price et coll......	7,95	13,11	19,39	124°36′	0,812
Tadokoro et coll...	8,16	12,99	19,30	126°30′	0,810

Les chaînes des polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire étant complètement étirées et la distribution de leur longueur suffisamment étroite, il est raisonnable de penser que les échantillons considérés sont entièrement cristallisés. Un calcul simple, basé sur l'hypothèse de l'additivité des volumes molaires partiels, permet dès lors d'évaluer le volume

spécifique $\overline{V}_c$ du polymère cristallin à partir d'une étude picnométrique systématique en fonction de la masse moléculaire. Le volume molaire $\overline{V}_s M_n$ est, en effet, égal à

$$\overline{V}_s M_n = V_0 + \overline{V}_c M_n,$$

où $\overline{V}_s$ est le volume spécifique mesuré expérimentalement et V_0 la contribution des extrémités des chaînes macromoléculaires. En portant $\overline{V}_s M_n$ en fonction de la masse moléculaire M_n (*fig.* 2), nous obtenons une droite dont la pente est égale à $\overline{V}_c = 0{,}815_2\, cm^3.g^{-1}$ (à 25°C). L'erreur dont est affectée cette valeur est faible comparativement à celle qui entache les valeurs fournies par des mesures cristallographiques. En effet, notre calcul ne fait pratiquement intervenir que des mesures de volume spécifique qui peuvent être effectuées avec une précision très grande.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. P. Arlie et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2570.

(2) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5774.

(3) H. Zahn et W. Pieper, *Kolloid Z.*, 180, 1962, p. 97; W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus et G. F. Schmidt, *Makromol. Chem.*, 43, 1961, p. 106.

(4) J. C. Gallin, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5558.

(5) J. R. Richards, *Thèse*, Université de Pennsylvanie, États-Unis, 1961; F. P. Price et R. W. Kilb, *J. Polym. Sc.*, 57, 1962, p. 395; H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara et S. Murashi, *Makromol. Chem.*, 73, 1964, p. 109.

(6) Nous n'avons reproduit que les valeurs correspondant à une maille monoclinique comprenant 28 unités monomères, maille qui est actuellement admise.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Extraction et caractérisations de protéines d'Orge.* Note (*) de M. **Paul Mazeron**, Mme **Jacqueline Krischer**, MM. **Paul Horn**, **Maurice Metche** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Des travaux récents ont montré la complexité des protéines d'orge hydrosolubles [(1), (2), (3)]. Les techniques d'étude utilisées ici ont été la diffusion moléculaire de la lumière, l'ultracentrifugation analytique.

1. Préparation des protéines. — Nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés : colorations foncées des solutions, présence d'agrégats, dénaturations, évolution bactérienne et protéolytique rapide, impuretés nombreuses, formation irréversible de précipités, etc.

Pour atténuer ces facteurs défavorables, nous avons été conduits à choisir le mode de préparation suivant :

— décorticage de l'orge;
— traitement acétonique de la farine;
— extraction légèrement saline, au froid, sous azote, en présence de merseptyl, d'arsénite de sodium, de cyanure de potassium, d'éthylène-diamine-tétraacétate disodique, de diisopropylfluorophosphate;
— double relargage au sulfate d'ammonium;
— double lavage du précipité;
— dialyse;
— filtration sur colonne de Sephadex G-25;
— lyophilisation.

On obtient un produit très blanc, de pureté approximative 80 %. Le rendement est de l'ordre de 5 g par kilogramme de farine.

2. Caractérisations. — *a. Sédimentations* (4). — Les sédimentations ont été effectuées à l'ultracentrifugeuse analytique Beckmann, modèle E, à la vitesse de rotation de 59 780 t/mn. Nous avons déterminé la constante de sédimentation en utilisant le dispositif optique du type Schlieren. Nous avons obtenu le diagramme représenté dans la figure 1.

Notons que ce diagramme n'est pas rigoureusement représentatif des protéines hydrosolubles. En effet, après dialyse prolongée du lyophilisat contre de l'eau distillée, le précipité assez minime se révéla hétérogène, possédant les constantes de sédimentation suivantes :

2,50 Svedberg : globuline α;
5,90 » : » β;
7,63 » : » γ.

Cependant, nous avons préféré ne pas effectuer cette dialyse par crainte des dénaturations, les « impuretés globulines » étant en pourcentage insuffisant pour se révéler à la sédimentation du lyophilisat.

Par ailleurs, nous avons remarqué qu'après avoir centrifugé à 1000 t/s, pendant 1 à 2 h des solutions colorées de protéines d'orge, la coloration se trouvait, en fin d'expérience, rassemblée au fond de la cellule à centrifugation sous forme d'un produit huileux, dense et brun. Une étude de ce composé responsable de la coloration des solutions est à envisager.

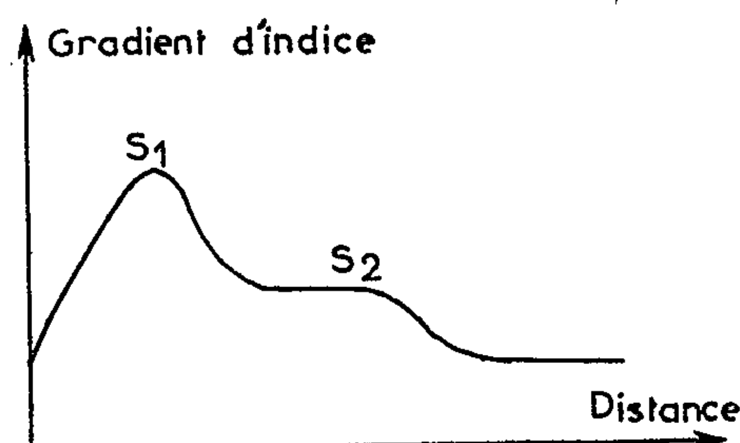


Fig. 1. — Diagramme de sédimentation.

$s_1 = 1{,}50$ Svedberg correspondrait à des pseudoglobulines α;

$s_2 = 4{,}58$ Svedberg correspond à la fraction appelée albumine [(5), (6), (7)].

b. Diffusion de la lumière [(8), (9)]. — Pour effectuer des mesures significatives, il est nécessaire de se débarrasser des agrégats. Nous avons employé l'ultrafiltration en paliers, sous pression d'azote, jusqu'à porosité limite de 1000 Å. Sans cette filtration, nous obtenons des masses moléculaires de l'ordre de 1 à 2 000 000.

Les résultats montrent une masse moléculaire de l'ordre de 70 000. Il n'a pas été nécessaire d'effectuer des corrections dues à l'adsorption de lumière diffusée par les solutions colorées.

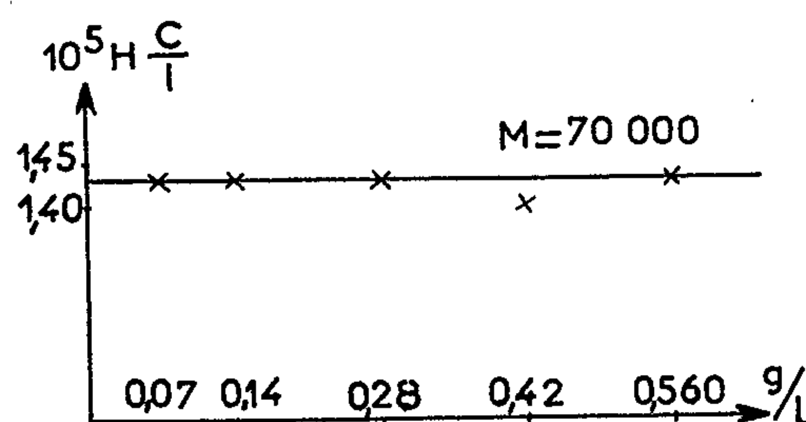


Fig. 2. —Courbe H (C/I) fonction de C.

Nous avons obtenu le diagramme de la figure 2, où C est la concentration de la protéine et I l'intensité de la lumière diffusée.

Dans les conditions expérimentales utilisées, nous avons constaté une élévation de la masse moléculaire M en fonction du temps. La courbe est rapidement asymptotique à la valeur de 77 000. Les solutions demeurent stables pendant un temps assez long à + 4°C (*fig.* 3).

3. Discussion. — Au point de vue sédimentation, on retrouve bien la constante « classique » de 4,58 pour les albumines. Mais la majorité des protéines hydrosolubles précipite avec une constante assez faible de 1,50 S. Cette valeur est sans doute le résultat d'une polydispersité de la part du

milieu, mais aussi de l'interaction protéine-polysaccharide et protéines-tannins; les polysaccharides d'orge ayant une constante voisine de 1. On remarquera qu'après dialyse du lyophilisat, on trouve des globulines ayant les constantes de 2,50, 5,90, 7,63 qui sont des valeurs couramment attribuées aux globulines α, β, γ. On pourrait donc penser que la présence de polysaccharides n'affecte ni les globulines α, β, γ, ni les albumines.

Au point de vue diffusion de lumière, la masse moléculaire trouvée peut paraître élevée. En effet, certains auteurs ont trouvé approximativement 52 000 pour le composé albumine de l'orge ([5]). Même en tenant

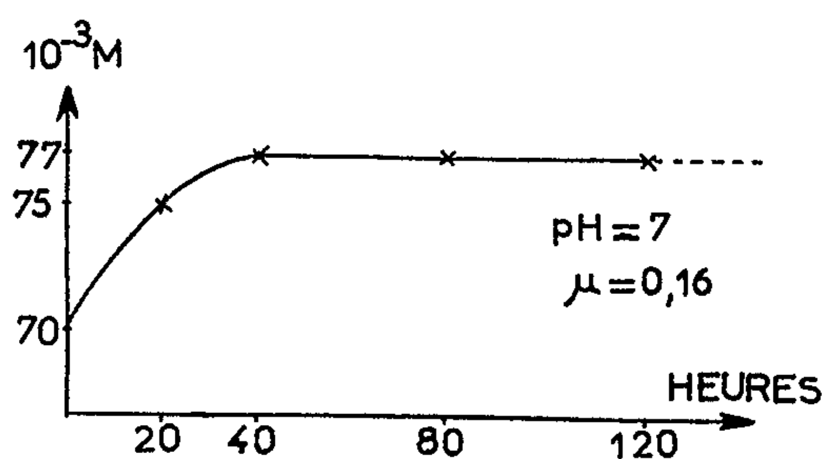


Fig. 3. — Évolution de M en fonction du temps.

compte de la perturbation due aux globulines γ dont la masse est voisine de 170 000, on ne peut expliquer cette différence. Certains paramètres, comme le taux d'hydratation de la protéine, son pourcentage d'azote, son incrément d'indice par rapport à la concentration, sont certainement à déterminer avec plus d'exactitude.

Notons quand même l'intérêt de la méthode; son application à l'étude des protéines de l'orge est difficile à cause de problèmes spécifiques de coloration et d'agrégation, mais il serait sans doute profitable qu'elle soit plus largement utilisée.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) T. M. ENARI et J. MIKOLA, *Europ. Brew. Conv. Proc., Brauwissenschaft*, 1962, p. 15-100.

([2]) T. M. ENARI, M. NUMMI et J. MIKOLA, *Europ. Brew. Conv. Proc.*, 16, n° 6, 1963, p. 189.

([3]) A. VAN GIJSEL, G. PRÉAUX et R. LONTIE, *Arch. Intern. Physiol. Biochem.*, 69, 1961, p. 605.

([4]) K. SCHACHMAN, *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, 1959.

([5]) C. E. DANIELSSON et E. SANDEGREN, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 917.

([6]) C. E. DANIELSSON, *Nature*, 162, 1948, p. 525.

([7]) R. DJURTOFT, *Salt Soluble proteins of Barley*, Copenhague, Dansk Videnskabs Forlag A/S, 1961.

([8]) K. A. STACEY, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1956.

([9]) P. DEBYE, *J. Phys. Coll. Chem.*, 51, 1947, p. 18.

(*Laboratoire de Biophysique de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *La détonation du bioxyde de chlore pur ou dilué par des gaz inertes.* Note (*) de MM. **Mohamed Ben Caid**, **Issam Hajal**, **Jean Combourieu** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Après une étude du régime de la déflagration dans le bioxyde de chlore par la méthode de la bombe à volume constant [1], nous avons déterminé les caractéristiques de la détonation : conditions de formation (stabilité; limites) et vitesse de propagation, en faisant varier certains paramètres expérimentaux (pression initiale, diamètre du tube, dilution). Les mesures sont comparées aux valeurs déduites des calculs basés sur la théorie de Chapman-Jouguet.

Résultats expérimentaux. — La décomposition explosive de ClO_2 est amorcée par une étincelle électrique à une extrémité d'un tube cylindrique fermé. La vitesse de détonation, déduite de la pente des enregistrements photographiques au tambour tournant, par la méthode de Mallard et Le Chatelier, peut être obtenue moyennant certains perfectionnements, avec une précision de l'ordre de 0,5 %. Une étude préliminaire a montré que la période de prédétonation est très importante même aux fortes pressions initiales : ceci justifie l'emploi de tubes suffisamment longs qui assurent des détonations stables sur la majeure partie des tubes. Quatre tubes en verre pyrex de 7,50 m de longueur et de diamètres intérieurs respectifs : 2,80, 1,45, 1,06 et 0,78 cm ont été utilisés.

Détonation de ClO_2 *pur.* — Les essais effectués dans ces différents tubes nous ont permis d'enregistrer des vitesses de détonation, qui pour une même pression initiale, croissent avec le diamètre du tube. En portant les vitesses de détonation en fonction de l'inverse du rayon du tube, on obtient une droite (pour une pression donnée). Cette représentation graphique permet en extrapolant à $1/r = 0$ (soit $r = \infty$) d'obtenir des vitesses D_∞ de détonations qui se propageraient dans des tubes de rayons infiniment grands, c'est-à-dire des vitesses indépendantes de l'effet de paroi.

Si l'on fait varier la pression initiale on obtient des vitesses D_∞ croissantes avec la pression. Les vitesses de détonation dépendent fortement de la pression quand celle-ci est assez faible; pour les pressions relativement élevées, l'augmentation de D_∞ est moins accusée.

On remarque cependant en faisant varier la pression initiale qu'une détonation stable n'est possible qu'à partir d'une pression critique ou pression limite, variable avec le rayon du tube. Cette pression limite, que nous avons déterminée pour les quatre tubes, varie linéairement avec l'inverse du rayon du tube. L'ordonnée à l'origine de la droite représentative de cette variation, correspondrait à une pression limite $p_{\lim \infty}$ indépendante de la forme et des dimensions du milieu dans lequel se propage la détonation. Au-dessous de cette pression limite la décomposition de ClO_2 donne naissance à une déflagration de vitesse très faible (quelques mètres par seconde).

p_1 (mm Hg).	Mélanges.	T_2 (°K).	D_{th} (m/s).	D_∞ (m/s).
50	ClO_2 pur	1 979	1 265	1 249
100	ClO_2 pur	2 055	1 286	1 269
200	ClO_2 pur	2 121	1 305	1 290
400	ClO_2 pur	2 203	1 324	1 308
200	90 % ClO_2 + 10 % He	2 107	1 331	1 306
200	75 % ClO_2 + 25 % He	2 059	1 384	1 339
200	50 % ClO_2 + 50 % He	1 957	1 512	Déflagration
200	90 % ClO_2 + 10 % Ar	2 107	1 296	1 274
200	75 % ClO_2 + 25 % Ar	2 059	1 277	1 337
200	50 % ClO_2 + 50 % Ar	1 957	1 233	Déflagration
200	90 % ClO_2 + 10 % N_2	2 086	1 298	1 275
200	75 % ClO_2 + 25 % N_2	2 016	1 287	1 245
200	50 % ClO_2 + 50 % N_2	1 832	1 250	Déflagration
200	90 % ClO_2 + 10 % O_2	2 088	1 293	1 270
200	75 % ClO_2 + 25 % O_2	2 007	1 273	1 232
200	50 % ClO_2 + 50 % O_2	1 814	1 215	Déflagration

Détonation de ClO_2 *dilué.* — Pour une même pression totale initiale de 200 mm de mercure et pour les différents tubes, nous avons observé que la vitesse de détonation décroît avec la dilution pour les gaz inertes tels que l'argon, l'azote ou l'oxygène. Un effet opposé est observé si l'on emploie l'hélium comme diluant. Dans ce dernier cas, la vitesse de détonation croît, avec la teneur en gaz inerte dans le mélange, jusqu'à un maximum suivi d'une chute rapide de la valeur de la vitesse. Des vitesses D_∞ ont été déterminées pour les différents diluants.

Des essais avec diverses dilutions ont montré que la détonation n'est plus stable dans le mélange (ClO_2-inerte) quand le pourcentage en gaz inerte est assez important et dépasse une valeur limite L. Ce pourcentage limite varie avec le diamètre du tube : pour un gaz inerte donné et pour la pression totale initiale de 200 mm de mercure, ce pourcentage limite est inversement proportionnel au rayon du tube. Quand r est très grand l'extrapolation à $1/r = 0$ permet d'atteindre une valeur L_∞ indépendante de l'effet de paroi. Cette concentration limite L_∞ est du même ordre pour les quatre diluants que nous avons utilisés et sa valeur est voisine de 50 %.

Lorsque la pression initiale est faible et pour les mélanges voisins des limites de détonation on observe la présence du phénomène de « spin » sur les enregistrements photographiques. Le front de l'onde de détonation présente des ondulations régulières et les gaz brûlés ont une image striée avec des maximums et des minimums de luminosité. La fréquence des ondulations, ou fréquence du « spin », varie en fonction de la pression initiale; pour des pressions supérieures à 100 mm de mercure de ClO_2 pur, cette fréquence devient très élevée et difficile à mesurer. La fréquence N dépend essentiellement du diamètre du tube et augmente quand celui-ci diminue. Si l'on appelle h la distance entre deux points homologues de

deux ondulations voisines (h égal aussi à D/N), on remarque que le rapport $h/2r = D/2Nr$ est sensiblement constant et garde une valeur voisine de 3 quand le rayon du tube varie.

Résultats théoriques. — Le calcul théorique de la vitesse de détonation et de la fréquence du spin, nous permet de vérifier avec une bonne approximation les résultats expérimentaux.

La théorie de Chapman-Jouguet permet, à partir d'un état initial 1 donné, de déterminer un état final 2 dont les caractéristiques correspondent à une détonation stable. Les résultats obtenus pour différentes pressions initiales et pour différentes dilutions avec l'hélium, l'argon, l'azote ou l'oxygène sont rassemblés dans le tableau ci-dessus. Comparées aux valeurs D_∞, les valeurs théoriques D_{th} montrent un accord satisfaisant.

Les théories voisines de N. Manson ([2]) et J. A. Fay ([3]) sont basées sur l'existence dans les gaz brûlés, de vibrations transversales de faibles amplitudes, et dont la fréquence, égale à la fréquence du spin, est pour la vibration fondamentale donnée par la relation

$$N = 1.841 \frac{a_2}{2\pi r},$$

a_2, vitesse du son dans les gaz brûlés;
r, rayon du tube,
et le rapport

$$\frac{h}{2r} = \frac{D}{2rN} = \mu \frac{a_2}{2rN} = \mu \frac{\pi}{1,841}.$$

Le calcul nous permet de retrouver très sensiblement la valeur expérimentale $h/2r \# 3$.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) M. Ben Caid, I. Hajal, J. Combourieu, G. Pannetier et P. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1076.

([2]) N. Manson, *Contribution à l'étude de la propagation des détonations et des déflagrations dans les mélanges gazeux* (*Thèse*, Paris, 1946).

([3]) J. A. Fay, *J. Chim. Phys.*, 20, 1952, p. 942.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie générale*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e
et *Collège scientifique universitaire,*
Château de la Source, Orléans, Loiret.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la structure cristalline du chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine*. Note (*) de M. **André Laurent**, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine, C_7H_7ON, ClH, cristallise dans le système orthorhombique, groupe $Bb2_1m$. Les dimensions de la maille sont : $a = 8,80 \pm 0,02$ Å ; $b = 13,50 \pm 0,02$ Å ; $c = 6,50 \pm 0,02$ Å. Cette maille contient 4 molécules situées dans les miroirs $z = 0$ et $z = 1/2$. A partir de plusieurs hypothèses de structure déduites du diagramme de Patterson, on a affiné les coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés jusqu'à obtention d'un facteur résiduel R = 0,20. On a ainsi trouvé un ensemble de coordonnées approximatives à partir desquelles on pourra procéder à un affinement plus poussé.

Le chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine, C_7H_7ON, ClH, cristallise, par évaporation lente de sa solution dans l'alcool propylique, sous forme de prismes facilement clivables suivant des plans parallèles à la direction d'allongement (axe b) et perpendiculaires à l'axe c. Ces cristaux sont hygroscopiques et ont dû être enfermés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

On a trouvé, pour les paramètres cristallins, les valeurs suivantes :

Système orthorhombique :

$$a = 8,80 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 13,50 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 6,50 \pm 0,02 \text{ Å},$$

La densité, mesurée par flottation, est comprise entre 1,34 et 1,35 g/cm³, en bon accord avec la densité calculée en supposant 4 molécules par maille (1,345 g/cm³).

En tenant compte des extinctions systématiques notées sur les clichés de Weissenberg des strates $h0l$, $h1l$ et $0kl$, et en admettant *a priori* que la molécule est plane, on trouve, comme groupe de symétrie, $Bb2_1m$, les molécules étant alors contenues dans les miroirs $z = 0$ et $z = 1/2$.

La position de l'atome de chlore a été déterminée à l'aide des sections du diagramme de Patterson tridimensionnel de cotes $z = 0$, $1/4$ et $1/2$.

Étant donné la position de cet atome voisine de la position ($x = 1/4$, $y = 0$) il n'a pas été possible d'appliquer la méthode classique de l'atome lourd. On a donc déterminé les positions des autres atomes par tâtonnements en cherchant, parmi les dispositions possibles satisfaisant à la fois à l'encombrement de la molécule et aux dimensions de la maille cristalline, celles dont le diagramme de Patterson projeté sur le plan (001), reproduisait le mieux le diagramme analogue fourni par les données d'observation.

Ayant ainsi choisi trois hypothèses de structure paraissant également probables, on les a soumises successivement à un affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés effectué sur calculatrice

électronique Pallas, en utilisant toutes les réflexions observées dans l'espace à trois dimensions. Pour l'une des trois hypothèses, l'affinement a conduit à une configuration inadmissible; les deux autres, au contraire, ont convergé vers des positions atomiques presque identiques correspondant à une configuration plausible.

Les coordonnées atomiques obtenues de cette manière, et considérées comme les plus probables, sont, approximativement :

	x.	y.	z.
Cl.	0,243	0	0
O	0,590	0,121	0
N	0,570	0,933	0
C_1	0,714	0,971	0
C_2	0,835	0,908	0
C_3	0,809	0,806	0
C_4	0,665	0,767	0
C_5	0,545	0,831	0
C_6	0,718	0,079	0
C_7	0,863	0,140	0

Le facteur de température est $B = 1,2$ Å^2 et le facteur résiduel $R = 0,20$.

Ces coordonnées approximatives vont être prochainement améliorées par un nouvel affinement faisant intervenir des facteurs de température particuliers à chaque atome.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'oxoperoxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau :* $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$. Note (*) de

MM. Daniel Grandjean et Raymond Weiss, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline de l'oxoperoxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Le molybdène est heptacoordiné, le rôle de la molécule d'eau a été élucidé. Le facteur résiduel R est de 0,230, les corrections d'absorption ayant été, jusqu'à présent, négligées.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que l'oxoperoxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau présente les caractères cristallographiques suivants :

— Système monoclinique :

$$a = 6,308 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 6,274 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 18,166 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad \beta = 98^\circ 20' \pm 7'$$
$$(\lambda_{Cu K_\alpha} = 1,5418 \text{ Å}).$$

— Nombre de motifs $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$ par maille : 4.

— Groupe d'espace : $P\,2_1/c$.

La présente Note rend compte des résultats obtenus dans la détermination de la structure cristalline de ce composé.

Les intensités diffractées par un cristal unique de $K_2MoO_2[O]F_4.H_2O$ ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur et mesurées à l'aide d'un microdensitomètre.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes.

	x.	*y*.	*z*.	B.
Mo	0,210	0,157	0,130	0,95
K_1	0,316	0,143	0,409	3,54
K_2	0,752	0,125	0,246	3,79
F_1	0,167	0,209	0,233	2,22
F_2	0,452	0,150	0,665	3,22
F_3	0,444	−0,036	0,171	3,02
F_4	0,046	0,071	0,627	3,78
O_1	0,219	0,162	0,038	2,47
O_2	−0,097	0,080	0,123	3,76
O_3	0,051	−0,113	0,122	3,79
$O_{(H_2O)}$	0,722	0,233	0,484	4,33

Le cristal utilisé avait la forme d'un parallélépipède allongé suivant [010] de 0,7 mm de longueur, 0,5 mm de largeur et 0,06 mm d'épaisseur. Cependant, jusqu'à présent, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Les coordonnées atomiques du molybdène ont été déterminées par interprétation des projections de Patterson suivant les axes [100] et [010]; les atomes de potassium, fluor et oxygène ont été localisés à l'aide de sections de la densité électronique, par la méthode de l'atome lourd.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes, obtenus après affinement selon une méthode de moindres carrés réalisé sur ordinateur électronique C. D. C. 3600 (2), sont indiqués dans le tableau I. A ce stade, le facteur résiduel $R = \Sigma \| F_0 | - | F_c \| / \Sigma F_0$ portant sur 512 plans réflecteurs est de 0,230.

Le molybdène est heptacoordiné; il est situé dans un plan comprenant trois atomes de fluor et le groupement peroxyde, l'atome de fluor et l'atome d'oxygène restants étant situés de part et d'autre de ce plan. La molécule d'eau assure le lien, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, entre deux ions complexes $[MoO_2[O]F_4]^{--}$.

Les corrections d'absorption, actuellement en cours, nous permettront de poursuivre l'affinement et de préciser cette structure.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) R. Weiss, D. Grandjean et B. Metz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3401.

(2) D. Grandjean et R. Strosser, Notice interne de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(*Laboratoire de Chimie minérale structurale, Institut de Chimie 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique de la dichloro-2.3-p-benzoquinone.* Note (*) de MM. **Bernard Rees**, **Richard Haser** et **Raymond Weiss**, présentée par M. Jean Wyart.

La dichloro-2.3-p-benzoquinone cristallise dans le système quadratique. Le groupe de symétrie est $P4_12_12$. L'enregistrement de l'espace réciproque a été effectué sur diffractomètre automatique. Les coordonnées atomiques ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd et affinées par une méthode de moindres carrés.

Le présent travail fait partie d'une étude générale sur la structure des dérivés dihalogénés de la p-benzoquinone [1].

La dichloro-2.3-p-benzoquinone a été préparée selon des méthodes publiées par Conant et Fieser [2] et par Bagli et l'Écuyer [3] et recristallisée dans de l'alcool absolu.

Les cristaux appartiennent au système quadratique; ils se présentent généralement sous forme de bipyramide allongée suivant l'axe [001]. Les formes dominantes sont {201} et {021}.

Le groupe de symétrie ainsi que des valeurs approchées des paramètres cristallins ont été déterminés par enregistrement de l'espace réciproque à l'aide d'un rétigraphe et d'une chambre de précession.

Des valeurs plus précises des paramètres ont été obtenues par diffractométrie sur poudre avec détermination du maximum de chaque raie simple du diffractogramme par comptage d'impulsions. Les valeurs trouvées après indexation et affinement par une méthode de moindres carrés sont :

$$a = b = 5{,}651 \pm 0{,}002\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 21{,}217 \pm 0{,}005\ \text{Å} \quad (\lambda_{\text{Cu K}_\alpha} = 1{,}5418\ \text{Å}),$$

le nombre de molécules par maille période est $Z = 4$ ($d_m = 1{,}68$, $d_c = 1{,}74$).

Les extinctions sytématiques relevées : réflexions 00l telles que $l = 4n + 1$, $4n + 2$ et $4n + 3$ et $h00$ telles que $h = 2n + 1$, conduisent directement au groupe de symétrie : $P\,4_1\,2_1\,2$.

Ce groupe exige, en position générale, huit points homologues par maille. La molécule de dichloro-2.3-p-benzoquinone est donc située en position particulière et présente au minimum un axe de symétrie d'ordre 2. L'unité asymétrique contient : un atome d'oxygène, un atome de chlore, un atome d'hydrogène et trois atomes de carbone.

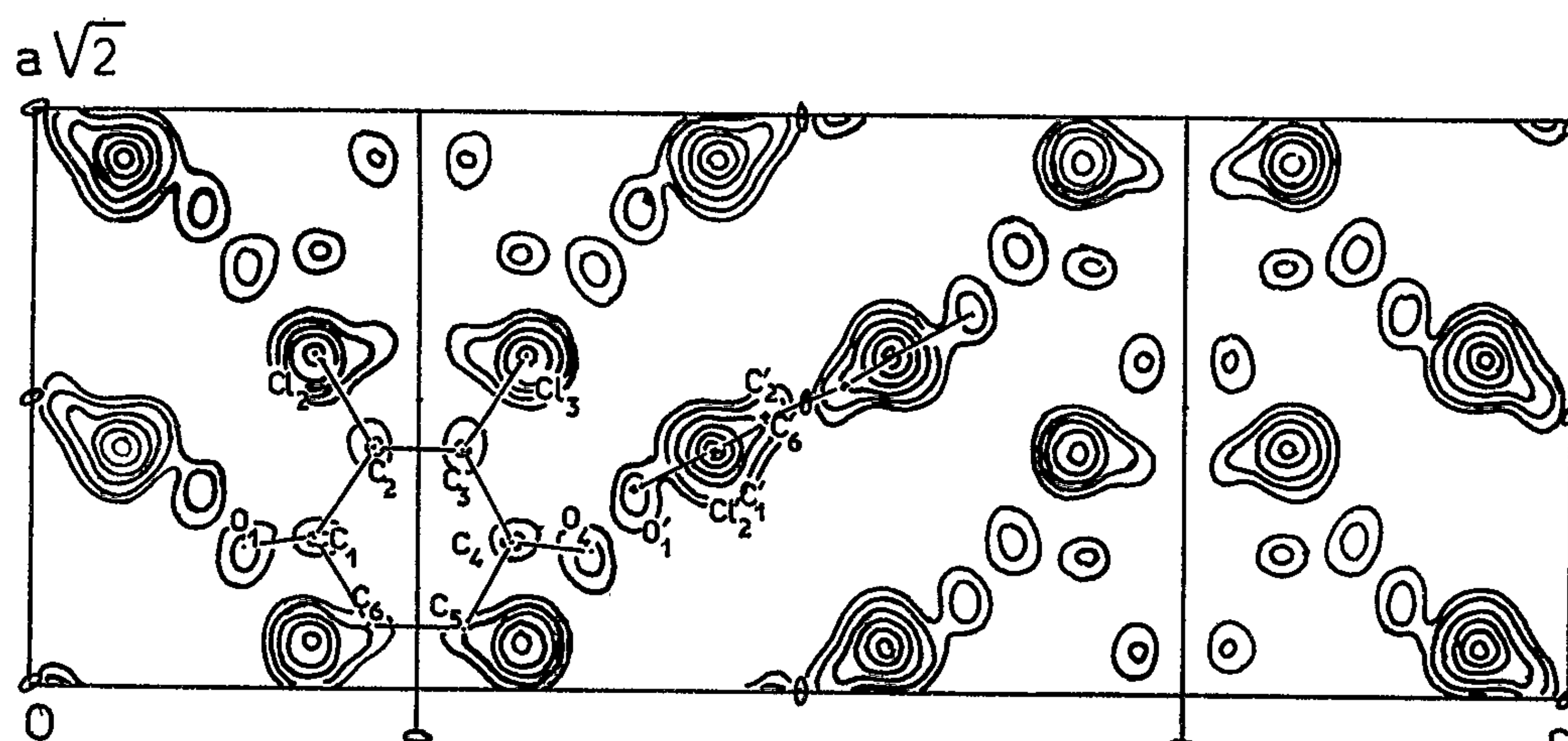
Les intensités de 723 réflexions hkl (335 réflexions indépendantes) ont été mesurées sur un diffractomètre automatique pour cristaux uniques Philips-Pailred muni d'un monochromateur (durée d'enregistrement : 48 h; rayonnement utilisé : Cu K_β, $\lambda = 1{,}3922$ Å).

Le cristal utilisé avait approximativement la forme d'un cylindre, d'axe [100], de 0,15 mm de diamètre et 0,3 mm de longueur. Il a été obtenu en taillant dans un cristal de forme bipyramidale un prisme allongé

suivant [100]. Ce prisme a été arrondi par rotation rapide, dans du chloroforme, autour de l'axe [100].

Les corrections de polarisation ont été effectuées en tenant compte du monochromateur. L'absorption a été négligée.

Une projection de Patterson parallèlement à [100] a permis de localiser les atomes de chlore. Les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd.



Projection de la densité électronique suivant [110].

Un affinement tridimensionnel par moindres carrés ([4]) a conduit aux coordonnées relatives et facteurs de température isotropes suivants :

	x.	y.	z.	B (Å²).
Cl_2	0,3404	0,4860	0,1828	3,51
C_6	0,8874	0,0429	0,2217	2,45
C_1	0,6836	0,1442	0,1912	2,50
C_2	0,5755	0,3561	0,2213	1,76
O_1	0,6079	0,0734	0,1400	3,58

Les sections de la fonction différence calculées au niveau du chlore montrent que l'agitation thermique de cet atome est en fait anisotrope.

Le facteur $R = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$ calculé avec les valeurs des coordonnées et facteurs de température données plus haut est égal à 0,089.

Cette étude sera complétée par un affinement tridimensionnel avec des facteurs de température anisotropes.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) R. Weiss, B. Rees et R. Haser, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1734.

([2]) J. B. Conant et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2194.

([3]) J. F. Bagli et P. L'Écuyer, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 1037.

([4]) D. Grandjean, J. P. Wendling, R. Weiss et R. Strosser, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 87.

(*Laboratoire de Chimie structurale, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage des traces de détergents anioniques dans les eaux* (1). Note (*) de MM. **Claude Le Peintre** et **Claude Romens**, présentée par M. Georges Champetier.

Les détergents anioniques contenus dans l'eau à analyser sont fixés sur une résine anionique de haute porosité, puis élués et dosés par la méthode au bleu de méthylène suivant D. C. Abbott : la limite de sensibilité de la méthode est de l'ordre de 2 µg/l (exprimée en dodécylbenzènesulfonate de sodium).

Les détergents anioniques sont de beaucoup les plus utilisés, et leur présence dans une eau naturelle peut être considérée comme un indice de pollution humaine [J. Prat et A. Girard (2)]. Cependant, dans un certain nombre de ces eaux, ils sont présents à l'état de traces, ce qui nécessite pour leur dosage une méthode particulièrement sensible. On dispose actuellement, d'une part, des méthodes colorimétriques, rapides mais d'une sensibilité insuffisante, d'autre part, de la méthode par spectrophotométrie infrarouge, proposée par J. C. Vaughn (3), spécifique, mais encore moins sensible, et utilisée surtout comme méthode de contrôle. Nous avons donc cherché une méthode rapide de concentration des détergents anioniques.

Principe de la méthode. — On fixe sur une résine anionique de haute porosité les détergents contenus dans un volume de quelques litres d'eau, et l'on élue la résine avec une solution dont le volume est inférieur à 100 ml. On dose ensuite les détergents dans cet éluat par la méthode de D. C. Abbott (4).

Préparation de la résine et fixation des détergents. — Nous avons utilisé la résine Amberlite IRA 68 sous forme OH^- (fabriquée par la Société Rohm et Haas).

On verse 10 ml de résine humide dans une colonne de 10 mm de diamètre, comportant à sa base une bourre de coton de verre. La résine est alors traitée de la façon suivante : on passe d'abord 100 ml d'acide chlorhydrique normal, puis de la soude 2 N jusqu'à disparition des chlorures (le vérifier par dosage à la méthode de Mohr); on recommence une deuxième fois le cyclage de la résine, puis on rince soigneusement à l'eau déionisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction alcaline à la phénolphtaléine. La résine est alors prête pour le passage de l'eau à analyser (500 ml à 5 l selon la teneur en détergents).

Les eaux naturelles contiennent très souvent des ions Ca^{++} et Mg^{++}; lors du passage sur la résine, il peut se produire un précipité blanc de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ qui se rassemble à la base de la colonne sur le coton de verre; des expériences faites au laboratoire nous ont montré que cette précipitation n'avait aucune incidence sur les résultats.

Élution de la résine. — Pour la récupération des résines ayant servi à la fixation des alkylbenzènesulfonates des eaux naturelles ou des eaux d'égout, I. M. Abrams et S. M. Lewon ([5]) proposent l'association d'une base ou d'un acide avec un solvant organique; dans le même but, une note de laboratoire fournie par la Société Rohm et Haas proposait un mélange volume à volume d'acétone et de soude normale. En nous basant sur ces documents et sur une étude fait au laboratoire, nous avons adopté le processus suivant. Sur la résine à éluer on passe successivement :

20 ml d'un mélange volume à volume d'acétone et de soude normale;
20 ml d'eau déionisée;
20 ml de mélange volume à volume d'acétone et de soude normale;
20 ml d'eau déionisée.

Le rendement de l'opération est de 95 à 100 %, tant pour les alkylbenzènesulfonates que pour les alkylsulfates. Ce rendement a été vérifié pour des concentrations comprises entre 1 et 100 μg/l.

Traitement de l'éluat. — L'éluat est chauffé au bain-marie jusqu'à évaporation complète de l'acétone. Après refroidissement à la température du laboratoire, le pH est abaissé à une valeur comprise entre 6 et 10 par addition d'acide orthophosphorique, cette opération ayant pour but de permettre au tampon d'agir lors du dosage au bleu de méthylène. Les pH ont été mesurés à l'électrode de verre; l'acide orthophosphorique ne donne aucune interférence dans le dosage des détergents par la méthode employée dans ce travail.

Dosage des détergents dans l'éluat. — Le dosage dans l'éluat a été effectué par spectrocolorimétrie du complexe détergent-bleu de méthylène. Les premiers essais furent faits d'après la méthode présentée par J. C. Vaughn ([5]), méthode qui est celle préconisée par les *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* ([6]). Elle comporte une double extraction du complexe en milieu acide. L'expérience a montré que la concentration sur résine amenait une interférence négative dans le dosage des détergents par cette méthode; par contre, il a été montré que cette interférence n'existait pas si l'on extrayait le complexe détergent-bleu de méthylène une première fois en milieu alcalin, puis en milieu acide, selon la méthode proposée par J. Longwell et W. D. Maniece ([7]), et perfectionnée par D. C. Abbott ([8]) qui fait une purification préalable du bleu de méthylène. C'est donc la méthode de Abbott qui fut adoptée avec une légère modification : l'extrait chloroformique final était centrifugé (5 mn à 3 000 t/mn) et non filtré, les expériences ayant montré que la filtration, sur coton de verre, papier filtre, ou verre fritté, absorbait une partie de la coloration de cet extrait, ce qui nuisait à la reproductibilité des résultats. D'autre part, les solutions étalons de détergents diminuent rapidement de titre dans le temps; nous les avons stabilisées en ajoutant 30 ml d'acide sulfurique concentré par litre de solution. Toutefois, les solutions étalons devront être vérifiées au moins une fois par semaine.

Interférences et précision des résultats. — Les interférences propres au dosage colorimétrique sont celles signalées par J. Longwell et W. D. Maniece [7], ainsi que par D. C. Abbott [4]. Les résines Amberlite IRA 68, préparées comme il a été décrit ci-dessus, ne doivent pas apporter d'interférence; il est néanmoins nécessaire de faire un blanc d'élution de la résine.

La précision de la méthode est de 10 % pour des concentrations supérieures à 2µg/l, et de 15 à 20 % entre 1 et 2µg/l.

Conclusion. — Il est possible de doser les détergents anioniques dans les eaux naturelles jusqu'à des concentrations aussi faibles que 1µg/l. Cette méthode doit permettre de déceler les contaminations par les détergents anioniques dans les eaux de surface et de nappes souterraines, même si ces contaminations sont faibles ou à leur début.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide du « Fonds de développement de la Recherche scientifique et technique » au titre des « Actions concertées ».

(2) *La pollution de l'eau par les détergents*, Paris, 1964, Publications de l'O. C. D. E., 90 pages.

(3) *J. Amer. Water Works Assoc.*, 50, 1958, p. 1343.

(4) *Analyst*, 87, 1962, p. 286.

(5) *J. Amer. Water Works Assoc.*, 54, 1962, p. 537.

(6) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 11e éd., 1960, p. 246.

(7) *Analyst*, 80, 1955, p. 167.

(*Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris,*
26, *boulevard Jourdan, Paris,* 14e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des amidures de lithium, sodium et potassium* [1]. Note (*) de MM. **Alexandre Novak**, **Josik Portier** et **Patrick Bouclier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude des spectres infrarouges de KNH_2, $NaNH_2$, $LiNH_2$ et $LiND_2$ à l'état solide. Les bandes ont été attribuées par comparaison des spectres de $LiNH_2$ et de $LiND_2$. L'absence de liaisons hydrogène a été vérifiée. La structure cristalline des amidures exerce peu d'influence sur les vibrations de valence de l'ion NH_2^-.

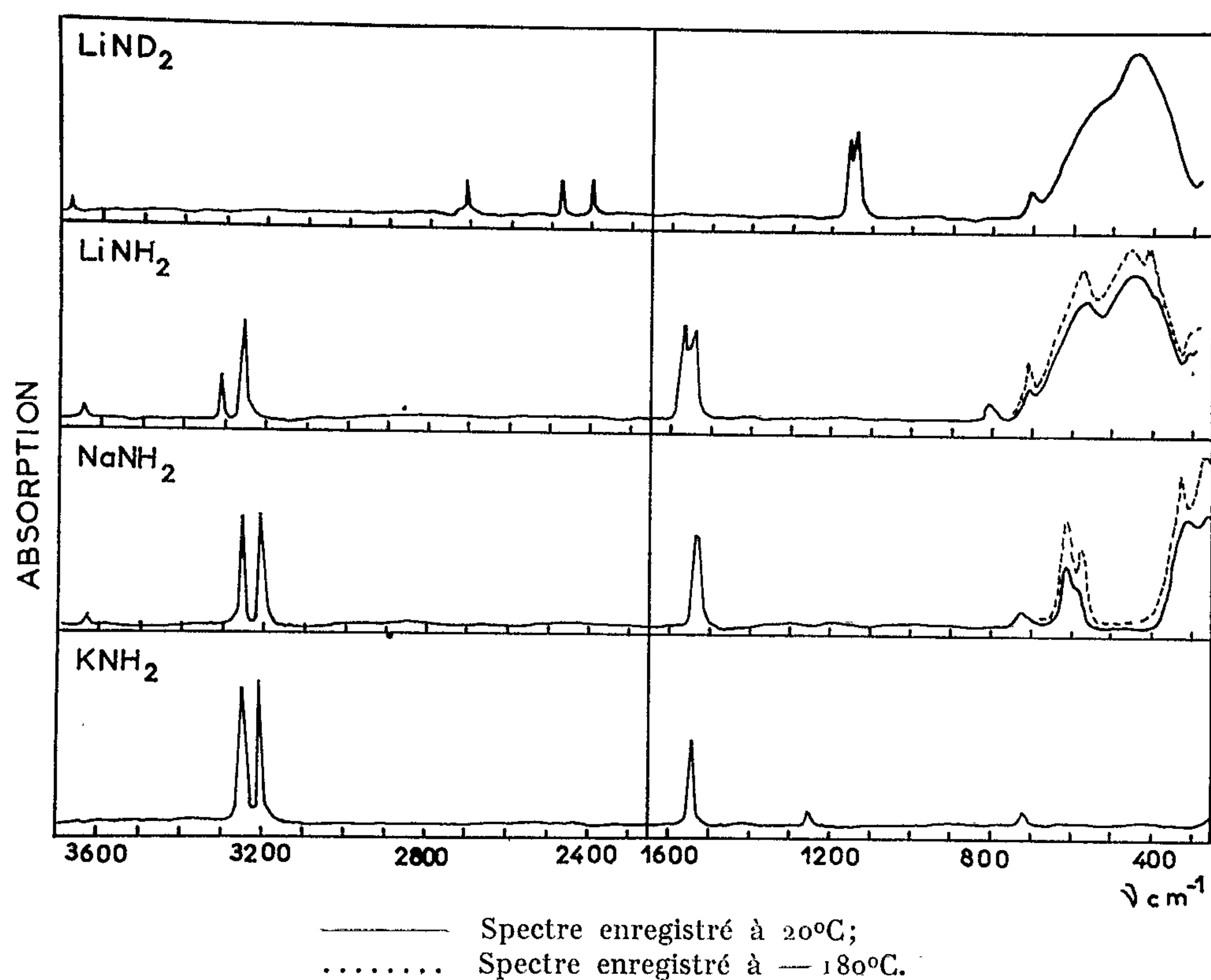
Dans une Note précédente, A. Novak et J. Portier ont précisé la structure de l'oxyamidure et du thioamidure d'aluminium, $AlONH_2$ et $AlSNH_2$, par spectroscopie infrarouge [2]. Cette étude a montré qu'il n'existait que très peu de travaux de spectroscopie infrarouge relatifs aux groupements NH_2 et NH dans les composés minéraux : une Note de Mason de 1957 porte sur les vibrations de valence N—H de l'amidure de lithium [3] et, pendant la rédaction de ce travail, Nibler et Pimentel ont publié le spectre infrarouge de l'amidure de sodium entre 4 000 et 1000 cm^{-1} et calculé les quatre constantes de force de l'ion NH_2^- [4].

Les amidures de lithium, sodium et potassium ont été préparés à — 40°C par action de l'ammoniac liquide, séché sur sodium, sur les métaux alcalins préalablement purifiés; pour le lithium et le sodium, la réaction se trouve catalysée par le nitrate ferrique et, pour le potassium, par le fer métallique. L'amidure de lithium deutérié $LiND_2$ a été préparé par action du lithium sur l'ammoniac lourd ND_3; ce dernier était obtenu au laboratoire par hydrolyse du nitrure de magnésium par l'eau lourde.

Les échantillons utilisés pour les mesures spectroscopiques ont été préparés sous argon dans une enceinte desséchée préalablement sous vide secondaire; une cellule étanche a permis d'enregistrer les spectres à l'abri de l'humidité de l'air. Les spectres des amidures solides utilisent une suspension dans le fluorolube, entre 4000 et 1 350 cm^{-1}, et, dans le nujol, de 1800 à 250 cm^{-1}.

Les lamelles étaient en chlorure de sodium pour la région 4 000 à 800 cm^{-1}, en bromoiodure de thallium de 900 à 300 cm^{-1} et en polyéthylène de 400 à 250 cm^{-1}. Les spectres des composés refroidis à la température de l'azote liquide ont été obtenus à l'aide d'une cellule à basse température et le spectre de KNH_2 à 150°C à l'aide d'une cellule chauffante Perkin-Elmer. Les mesures se rapportent à un spectromètre Perkin-Elmer 521.

La figure représente les spectres obtenus. Les fréquences, les intensités relatives, ainsi que l'attribution proposée des bandes sont rassemblées dans le tableau I.



——— Spectre enregistré à 20°C;
.... Spectre enregistré à — 180°C.

TABLEAU I.

$LiND_2$.	$LiNH_2$.	$NaNH_2$.	KNH_2.	Attribution.
3 670 tf	3 670 tf	3 636 tf	–	OH^-
2 708 f	–	–	–	OD^-
2 477 f	3 313 (3 317) m	3 256 (3 258) F	3 258 F	ν_3 NH_2^- (ND_2^-)
2 392 f	3 258 (3 261) F	3 206 (3 208) F	3 210 F	ν_1 NH_2^- (ND_2^-)
1 153 } mF	1 564 (1 562) } mF	1 529 (1 525) mF	1 546 mF	ν_2 NH_2^- (ND_2^-)
1 137 }	1 538 (1 530) }			
–	–	–	1 200 f	–
–	795 (800) f	–	–	–
–	–	602 (606) mF	–	–
–	–	573 (573) mF	–	–
560 ép.	571 (575) } TF	309 (319) } TF	– }	Vibrations
450 TF	450 (458) }	260 (270) }	– }	du réseau

Les fréquences sont en cm^{-1} : TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible; ép., épaulement; les valeurs entre parenthèses correspondent aux fréquences des amidures à —180°C.

Les fréquences fondamentales de valence et de déformation sont aisément identifiables. Les bandes de vibration de valence N—H symétriques ν_1 et antisymétriques ν_3 apparaissent très fines, ce qui implique l'absence de liaisons hydrogène entre ions NH_2^-, fait prévisible puisque les distances minimales N...N pour les trois composés sont supérieures à 3,8 Å [(3), (5), (6), (7), (8)]. On constate d'ailleurs, par refroidissement

des cristaux à — 180°C, que les fréquences de valence ν_1 et ν_3 augmentent et que la fréquence de déformation ν_2 diminue, alors que les composés à liaisons hydrogène présentent le phénomène inverse ([9]).

La vibration de déformation ν_2 de l'amidure de lithium a deux composantes à 1564 et 1538 cm^{-1}. L'existence de ces deux composantes s'explique difficilement par un effet de cristal entraînant un éclatement de la fréquence fondamentale; en effet, bien que l'amidure deutérié possède aussi deux composantes vers 1153 et 1137 cm^{-1}, les fréquences de valence ainsi que les fréquences de vibration internes des amidures de sodium et de potassium sont simples. Cet éclatement pourrait s'interpréter par une interaction entre les vibrations ν_2 et les vibrations externes.

Les bandes intenses de $LiNH_2$ et $LiND_2$, vers 570 et 450 cm^{-1}, changent peu par deutération; elles se déplacent vers les hautes fréquences par refroidissement, elles peuvent donc être attribuées aux vibrations du réseau. Les bandes correspondantes apparaissent à 309 et 250 cm^{-1} pour $NaNH_2$, elles devraient être inférieures à 250 cm^{-1} pour KNH_2. Ces fréquences sont comparables aux vibrations du réseau des hydroxydes de lithium, sodium et potassium observées respectivement vers 440, 265 et 233 cm^{-1} ([10]).

Les fréquences des vibrations internes de l'ion NH_2^- ne diffèrent que de quelques cm^{-1} entre $NaNH_2$ et KNH_2, bien que ceux-ci, à la température ordinaire, cristallisent respectivement dans les systèmes orthorhombique et monoclinique [([6]), ([7]), ([8])]. L'apparition à 50°C d'une variété cubique de l'amidure de potassium ([8]) ne modifie pas les bandes de valence et de déformation : les spectres enregistrés à 20 et à 150°C sont identiques. L'ensemble de ces résultats implique que la structure cristalline n'influence pas les vibrations internes de l'ion NH_2^-.

Les fréquences relatives à $LiNH_2$ sont plus élevées que celles de ses deux homologues. Cet accroissement peut s'expliquer par la nature de la liaison lithium-azote, dont le caractère ionique est moins marqué que celui des liaisons sodium-azote et potassium-azote. Un tel comportement avait déjà été signalé pour les amines primaires dont les fréquences de valence νNH_2 diminuent lorsque la charge électronique de l'azote se renforce ([11]).

(*) Séance du 21 juin 1965.
([1]) M. Hagenmuller a efficacement conseillé les auteurs.

([2]) A. Novak et J. Portier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2582.
([3]) S. F. Mason, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 384.
([4]) J. W. Nibler et G. C. Pimentel, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 877.
([5]) R. Juza et K. Opp, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 266, 1951, p. 313.
([6]) R. Juza, H. H. Weber et K. Opp, *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 125.
([7]) A. Zalkin et D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, 60, 1956, p. 821.
([8]) R. Juza et H. Liedtke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 205.
([9]) M. Haurie et A. Novak, *Spectrochim. Acta* (sous presse).
([10]) J. K. Wilmshurst et S. Senderoff, *J. Chem. Phys.*, 35, n° 3, 1961, p. 1078.
([11]) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3619.

(*Laboratoires de Spectroscopie infrarouge et de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une transition magnétique du premier ordre dans la phase* Mn_3GaC. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bouchaud** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains carbures mixtes du type perovskite, présentent une transformation magnétique du premier ordre, probablement du type antiferro-ferromagnétique.

On désigne sous le nom de perovskites métalliques, des composés ternaires répondant à la formule théorique T_3MX : T représente un métal de transition tel que Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Pt etc.) M un élément de transition ou non, possédant sur sa couche externe, un, deux, trois ou quatre électrons tels que Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn etc. X figure un élément non métallique de petit rayon, tel que l'azote ou le carbone [([1]) à ([23])].

Ces phases T_3MX dérivent des nitrures ou des carbures cubiques à faces centrées T_4X hypothétiques, hormis les deux nitrures bien connus Fe_4N et Mn_4N. Ce passage est dû à la substitution ordonnée des atomes M, aux atomes de transition T, placés aux sommets du cube.

Le nitrure Fe_4N est ferromagnétique ([20]); le nitrure Mn_4N [([16]), ([17])] a une structure ferrimagnétique formée de deux sous-réseaux à spins antiparallèles, l'un constitué des atomes situés aux centres des faces, l'autre des atomes aux sommets du cube. La substitution, atome à atome, de l'azote par le carbone dans Mn_4N permet la formation de carbonitrures $Mn_4N_{1-x}C_x$, ferrimagnétiques, présentant un point de compensation ([22]). De la phase Mn_4C hypothétique dérive par substitution du manganèse par le zinc, le composé Mn_3ZnC : cette phase présente à basse température une transformation magnétique complexe, qui a été interprétée comme une transition « ferri-ferromagnétique » ([6]).

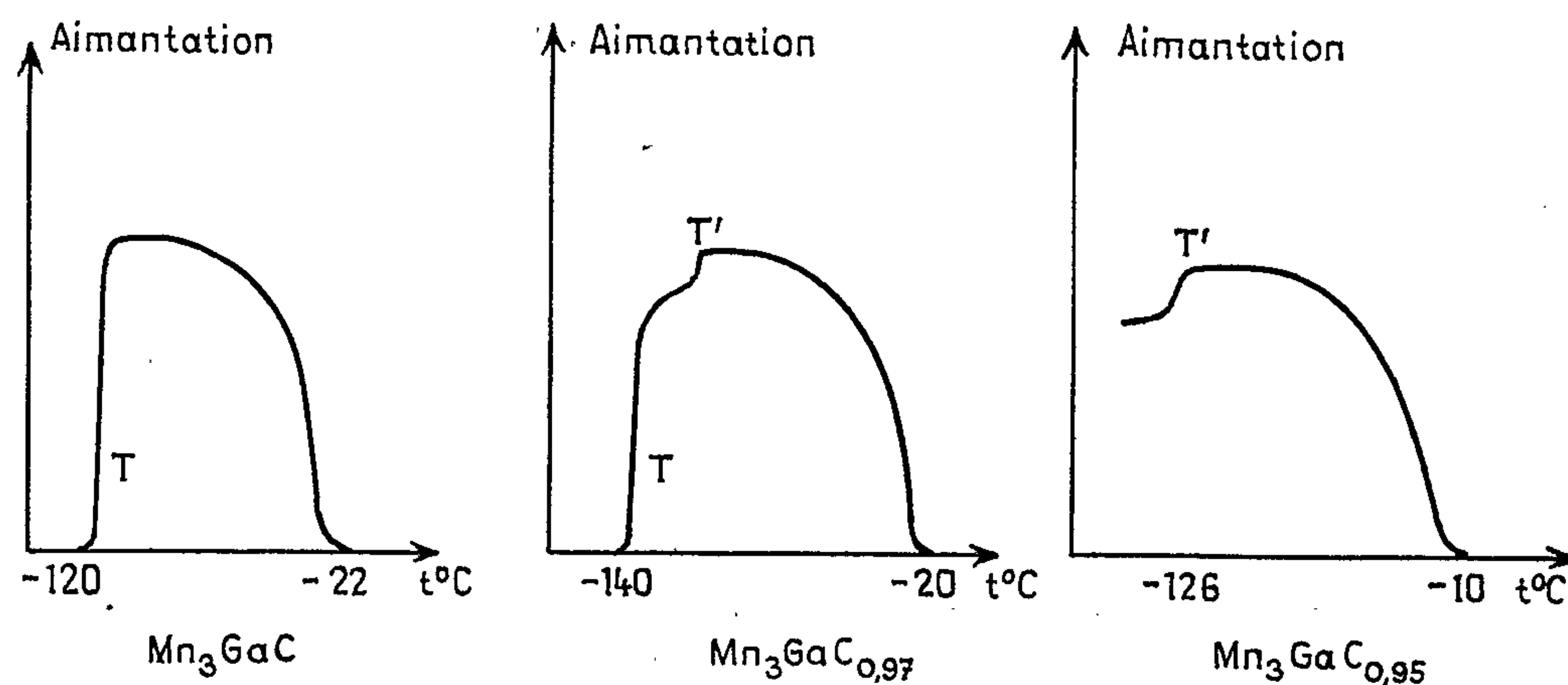
L'étude de la phase Mn_3GaC dérivant du même carbure Mn_4C, nous a permis de mettre en évidence une transition du premier ordre, probablement antiferro-ferromagnétique. Pour le composé stœchiométrique le point de transition θ_T se situe à — 120°C et le point de Curie θ_C à — 22°C (tableau A). Cette transition « antiferro-ferromagnétique »

Tableau A.

Formule.	θ_T (°C).	θ_C (°C).	a (à 20°C) (Å).
Mn_3GaC	—120	—22	3,896
$Mn_3GaC_{0,97}$	—140	—20	3,894
$Mn_3GaC_{0,95}$	T' à —126	—10	3,893

s'effectue sur un intervalle d'environ 6°C et s'accompagne d'une contraction de la maille cubique de 0,0059 Å sans changement de structure. Un effet endothermique important et une diminution de la résistivité qui tombe sensiblement de moitié, soulignent ce phénomène.

Cette transition magnétique est très sensible aux écarts de composition par excès ou par défaut en élément interstitiel (C) et aux substitutions portant sur le manganèse, le gallium et le carbone. Un faible déficit sur la teneur en carbone modifie profondément les courbes thermomagnétiques (*fig.*, tableau A). A la composition $Mn_3GaC_{0,97}$, la transformation « antiferro-ferromagnétique » passe par un état magnétique intermédiaire T'. A la composition $Mn_3GaC_{0,95}$, le passage « antiferro-ferromagnétique » disparaît, mais il subsiste la transition intermédiaire T', qui rappelle la transition magnétique signalée précédemment dans Mn_3ZnC. Au-delà de la composition $Mn_3GaC_{0,85}$, l'état intermédiaire T' n'existe plus.



Courbes d'Analyse thermomagnétique.

L'étude par diffraction neutronique des composés Mn_3GaC stœchiométrique et lacunaires doit permettre prochainement de préciser l'origine des diverses transformations magnétiques qui ont été mises en évidence.

TABLEAU B.

Formule.	θ_T (°C).	θ_C (°C).
$Mn_3GaC_{0,9}N_{0,1}$	−104	−50
$Mn_3GaC_{0,8}N_{0,2}$	− 97	−85
$Mn_3GaC_{0,9}B_{0,1}$	−128	−20
$Mn_3Ga_{0,95}Ge_{0,05}C$	−111	−25
$Mn_{2,94}Fe_{0,06}GaC$	−157	−21
$Mn_{2,85}Cr_{0,15}GaC_{0,95}N_{0,05}$	−105	−25

L'étude des effets des multiples substitutions que tolère le carbure Mn_3GaC et les phases voisines susceptibles de présenter ces diverses transitions magnétiques, est actuellement en cours. Quelques résultats concernant les substitutions sur le manganèse, le gallium et le carbone sont portés dans le tableau B.

Les caractères de ces transitions magnétiques dans des champs forts et aux pressions élevées sont également à l'étude : des mesures de résistivité, de dilatation et de chaleurs spécifiques seront publiées prochainement.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) MORRAL, *J. Iron Steel Inst.*, 130, 1934, p. 419.
(2) WIENER-BERGER, *Metals*, 7, 1955, p. 360.
(3) JUZA, DENKE et PUFF, *Z. Elektr.*, 5, 1955, p. 551.
(4) JUZA et PUFF, *Z. Elektr.*, 61, 1957, p. 810.
(5) JUZA, PUFF et WAGENKNECHT, *Z. Elektr.*, 61, 1957, p. 804.
(6) BROCKOUSE et MYERS, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 313.
(7) BUTTERS et MYERS, *Phil. Mag.*, 7, n° 116, 1955, p. 895.
(8) BUTTERS et MYERS, *Phil. Mag.*, 7, n° 46, 1955, p. 132.
(9) HOWE et MYERS, *Phil. Mag.*, 82, 1957, p. 554.
(10) MYERS, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 819.
(11) HUTTER et STADELMAYER, *Acta Metall.*, 7, 1959, p. 415.
(12) HUTTER et STADELMAYER, *Zeit. Metall.*, 50, 1959, p. 199.
(13) STADELMAYER, HUTTER et KOTHARI, *Zeit. Metall.*, 51, I, 1960, p. 41.
(14) MORGAN, *J. Metals*, New York, 6, 1954, p. 983.
(15) MEKATA, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 5-796.
(16) TAKEI, SHIRANE et FRAZER, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 122.
(17) TAKEI, HEIKES et SHIRANE, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1893.
(18) ASANUMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1136.
(19) GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Bond*, Inter Sc. Pub., 1963.
(20) GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, suppl. 31, n° 5, 1960, p. 342.
(21) SAMSON, BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.
(22) BOUCHAUD et FRUCHART, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 1579.
(23) STADELMAYER, *Z. Metall.*, 52-411, 1961, p. 758.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S. 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure du monohydrate de séléniate de zinc.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Pierre Courtine**, présentée par M. Georges Champetier.

$ZnSeO_4$, 1 H_2O cristallise dans le système orthorhombique et est isotype de $ZnSO_4$, 1 H_2O. Il appartient au groupe d'espace : C_{2h}^6A2/a. La maille élémentaire est :

$a = 7{,}63_3$ Å,
$b = 7{,}98_4$ »,
$c = 7{,}05_1$ »,
$\beta = 116^\circ 24'$, avec $Z = 4$.

Il forme des solutions solides de substitution avec $ZnSO_4$, 1 H_2O. Celles-ci appartiennent à la même structure que les phases constituantes.

Tout comme le sel anhydre, $ZnSeO_4$, le monoydrate $ZnSeO_4$, 1 H_2O a déjà fait l'objet d'études quant à sa préparation et sa chaleur de formation [(1) à (5)]. Cet hydrate fait partie des sels monohydratés de la série magnésienne dont certains ont été reconnus isomorphes [(6), (7)] des sulfates correspondants.

Ceux-ci cristallisent dans le système monoclinique dans le groupe d'espace le plus probable C_{2h}^6A2/a. D'autre part, Selivanova et coll. (4) ont donné brièvement des raies de diffraction sans indexation d'un hydrate qui correspondrait à $ZnSeO_4$, 1 H_2O.

Préparation de $ZnSeO_4$, 1 HO_2. — Les échantillons ont été préparés par déshydratation sous azote du sel hexahydraté correspondant, de degré de pureté contrôlé par analyse [(1), (2), (3)]. Le traitement thermique a été suivi par thermogravimétrie en montée lente de température. Cet hydrate montre une grande stabilité entre 110 et 170°C.

Structure. — Le diagramme Debye-Scherrer de $ZnSeO_4$, 1 H_2O très bien cristallisé et indexé dans le système monoclinique (*cf.* tableau) grâce à l'analogie étroite qu'il présente avec le diagramme de $ZnSO_4$, 1 H_2O (6).

Les extinctions sont les suivantes :

$$h\,k\,l:\quad k+l=\text{pair},$$
$$h\,0\,l:\quad h=\text{pair et } l=\text{pair}$$

Parmi les groupes d'espace possibles C_{2h}^6A2/a et C_s^4Aa, le premier est le plus probable par isotypie avec les monohydrates des sulfates et de certains séléniates de la série magnésienne.

Les paramètres de la maille sont :

$a = 7{,}63_3$ Å,
$b = 7{,}98_4$ »,
$c = 7{,}05_1$ »,
$\beta = 116^\circ 24'$, $Z = 4$ molécules par maille.

La densité théorique calculée = 3909 g/cm³ et le rapport des paramètres : $a : b : c = 0{,}956 = 0{,}883$.

Une autre indication confirmant nos conclusions précédentes est donnée par l'examen des diagrammes de diffraction des solutions solides : $ZnSeO_{4_x}$, $SO_{4_{1-x}}$, $1\,H_2O$. Celles-ci ont été obtenues de la façon suivante : les solutions constituées à partir des sels $ZnSO_4$, $7\,H_2O$ et $ZnSeO_4$, $6H_2O$ sont évaporées lentement à 60°C. La déshydratation sous azote des résidus solides obtenus est suivie par thermogravimétrie en montée lente de température. Le palier de masse obtenu entre 120 et 150°C correspond à $ZnSeO_{4_x}SO_{4_{1-x}}$, $1\,H_2O$. Les échantillons correspondants sont maintenus entre ces températures pendant 10 h pour une meilleure cristallisation. Une seule phase apparaît alors aux rayons X (clichés Seeman-Bohlin raie $K\alpha Fe$) ; celle-ci est isomorphe des phases constituantes et, en particulier, de $ZnSO_4$, $1\,H_2O$ dont l'appartenance au groupe $C_{2h}^6\,A2/a$ est bien établie.

TABLEAU.

h, k, l,	d_0 (Å).	d_c (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l,	d_0 (Å).	d_c (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 1 1.....	$4{,}96_7$	$4{,}96_2$	85	4 2 $\bar{2}$.....	1,713	1,715	8
1 1 $\bar{1}$.....	$4{,}91_8$	$4{,}91_8$		4 0 0.....	1,709	1,709	
0 2 0.....	$3{,}99_7$	$3{,}99_2$	1	0 4 2.....	1,689	1,689	
1 1 1.....	3,476	3,479	100	2 4 $\bar{2}$.....	1,681	1,681	5
1 2 0.....	3,450	3,447	73	3 3 $\bar{3}$.....	1,637	1,638	8
2 1 $\bar{1}$.....	3,434	3,434	58	2 2 $\bar{4}$.....	1,616	1,617	2
0 0 2.....	3,168	3,167	1	0 0 4.....	1,584	1,582	6
2 0 $\bar{2}$.....	3,118	3,118	33	3 2 $\bar{4}$.....	1,565	1,568	2
1 2 $\bar{2}$.....	2,648	2,648	24	4 0 $\bar{4}$.....	1,557	1,557	4
2 2 0.....	2,596	2,596	28	0 5 1 ...	1,545	1,548	7
0 2 2.....	2,481	2,482	2	1 5 $\bar{1}$		1,547	
3 1 $\bar{1}$.....	2,412	2,416	1	3 3 1.....	1,541	1,542	
1 1 $\bar{3}$.....	2,238	2,239	13	3 4 0.....	1,500	1,501	1
2 1 $\bar{3}$.....	2,225	2,225		2 1 3 ...	1,492	1,492	4
2 3 1.....	2,178	2,179	1	1 3 3		1,493	
1 2 2.....	2,108	2,108	10	5 1 $\bar{3}$.....	1,463	1,465	2
3 2 $\bar{2}$.....	2,076	2,079	2	1 5 1.....	1,475	1,476	2
0 1 3.....	2,039	2,041	1	2 5 $\bar{1}$.....	1,473	1,472	
3 1 $\bar{3}$.....	2,008	2,011	2	2 2 2.....	1,444	1,445	1
3 2 0.....	1,978	1,979	3	2 1 $\bar{5}$ ...	1,388	1,388	1
2 0 2.....	1,932	1,932	6	2 4 2		1,389	
3 3 $\bar{1}$.....	1,836	1,835	1	4 4 $\bar{2}$.....	1,375	1,376	2
4 1 $\bar{1}$.....	1,822	1,824	1	2 5 1.....	1,356	1,356	1
1 4 $\bar{2}$.....	1,736	1,737	2	0 6 0.....	1,329	1,330	2
2 4 0.....	1,723	1,724	6	2 4 $\bar{4}$.....	1,323	1,324	4
				2 5 3.....	1,314	1,314	3

Raie $K_\alpha Cu$ $\lambda = 1{,}54\,051$ Å ; I/I_0 = intensités relatives observées.
d_0 = distance observée ; d_c = distance calculée.

Enfin, la déshydratation de ces mixtes monohydratés suivie par thermogravimétrie amène, en une seule étape, aux solutions solides anhydres $ZnSeO_{4_x}$, $SO_{4_{1-x}}$ dont nous avons prouvé l'existence.

En conclusion, $ZnSeO_4$, $1H_2O$ cristallise dans le groupe d'espace (très probable) $C_{2h}^6 A2/a$ commun aux monohydrates des sulfates et de certains séléniates de la série magnésienne. Les solutions solides $ZnSeO_{4_x}$, $SO_{4_{1-x}}$, $1H_2O$ existent en toutes proportions. Leur stabilité thermique est comparable à celles des phases constituantes.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) KLEIN, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.
(2) R. DOLIQUE, *Ann. Chim. Analyt.*, 18, 1936, p. 313.
(3) HUFF et MC. CROSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1457.
(4) N. M. SELIVANOVA, V. A. GHEIDER et R. I. RYABOWA, *Z. Neorg. Khim.*, 6, n° 1, 1961, p. 27-33. *Ibid.*, 8, n° 11, 1963, p. 2428-2433.
(5) J. GENOIS, *Thèse*, Montpellier, 1945.
(6) C. W. F. T. PISTORIUS, *Acta Cryst.*, 24, 1961, p. 534-561.
(7) SNYMAN et PISTORIUS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 324, 1963, p. 158-161.
(8) G. PANNETIER et P. COURTINE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1419.

(Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

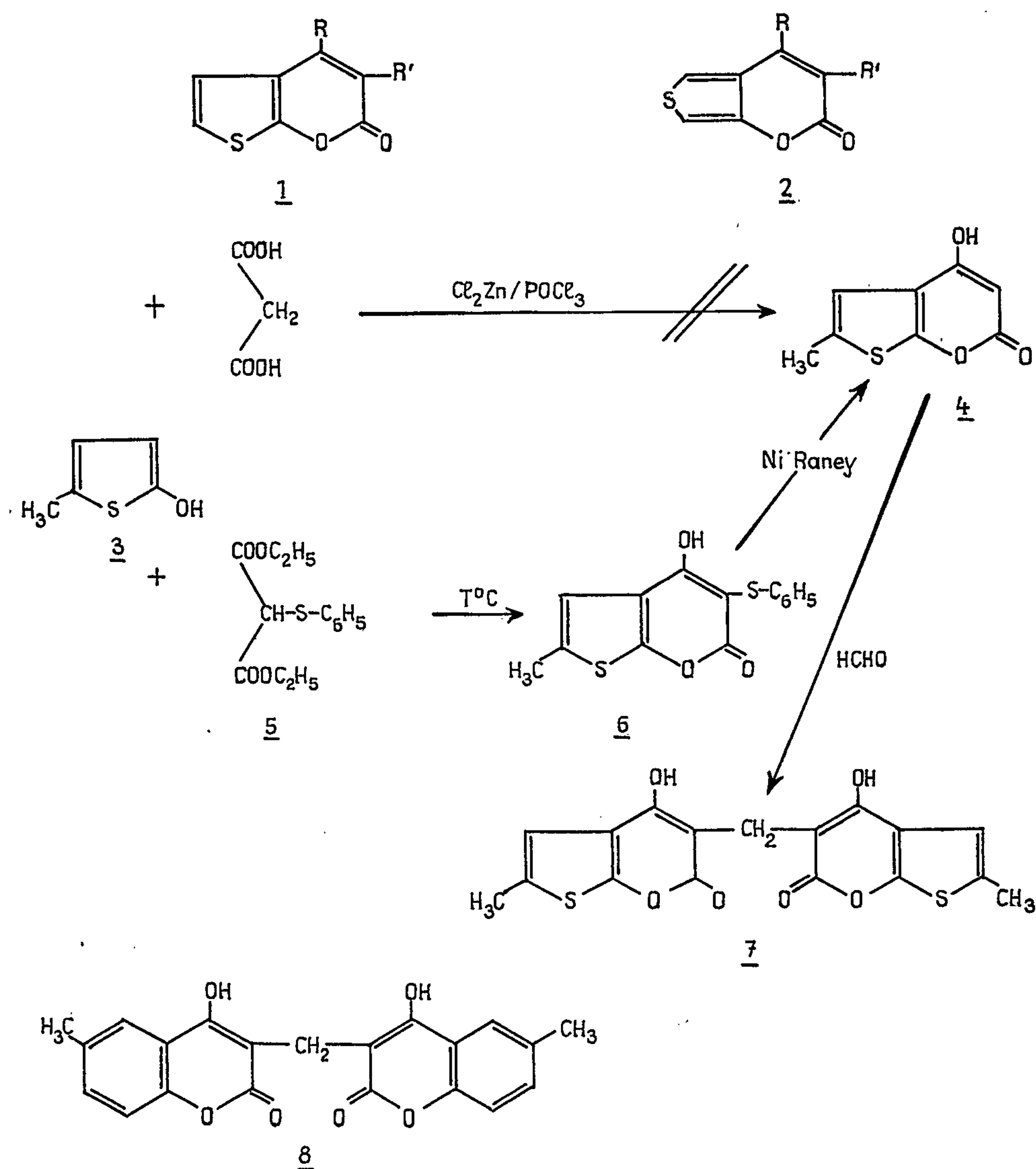
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse de thiophénopyrones.* Note (*) de Mme **Odette Roussel-Périn**, MM. **Antoine Lefeuvre**, **Charles Mentzer** et **Nguyen P. Buu-Hoï**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du phénylthiomalonate d'éthyle sur l'hydroxy-2 méthyl-5 thiophène conduit à une thiophénopyrone substituée en position 3 par un groupement —S—C_6H_5. Le nickel de Raney permet d'éliminer ce groupement sans rompre l'hétérocycle thiophénique, qui est stable dans les conditions opératoires préconisées. L'aldéhyde formique transforme l'hydroxy-4 thiophénopyrone obtenue en un dérivé bis-méthylénique semblable au dicoumarol.

Alors que les benzopyrones ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des 20 dernières années, leurs isostères soufrés, les thiophénopyrones, n'ont été que très peu étudiés. Les premiers représentants de cette nouvelle famille hétérocyclique avaient été décrits en 1945 par l'un de nous, en collaboration avec Mlle D. Billet, MM. D. Molho et Dat Xuong(1). Les substances obtenues à cette époque grâce à la méthode de V. Pechmann correspondent aux types 1 et 2 (R et R' étant des groupements aliphatiques). La synthèse des hydroxy-4 thiophénopyrones (R = OH) n'avait pas pu être réalisée, faute de techniques convenables. L'intérêt de telles substances dans le cadre de nos recherches sur les antivitamines K nous a incités à en reprendre l'étude à la lumière des connaissances actuelles dans ce domaine. Sachant qu'il est possible d'accéder à l'hydroxy-4 coumarine par action de l'acide malonique sur le phénol en présence de $POCl_3$ (2), nous avons essayé de généraliser cette réaction au cas de l'hydroxy-2 méthyl-5 thiophène (ou thioténol) 3, dans l'espoir d'aboutir ainsi, en une seule étape, à l'hydroxy-4 méthyl-5' thiophéno (2'.3'-5.6)-α-pyrone 4. Cette tentative ayant échoué, nous avons finalement obtenu cette substance par condensation thermique, selon un procédé récemment préconisé par deux d'entre nous (3).

Dans une première étape, l'action du phénylthiomalonate d'éthyle 5 sur le thioténol 3 a conduit à l'hydroxy-4 phénylthio-3 méthyl-5' thiophéno-(3'.2'-5.6)-α-pyrone 6. Soumis à l'hydrogénolyse en présence de nickel de Raney [(4), (5)] selon la technique précédemment décrite (3), ce composé a donné naissance à la pyrone 4 non substituée en position 3. C'est là à notre connaissance, le premier exemple de généralisation de la méthode des « condensations thermiques » à la série thiophénique. Le fait que le nickel de Raney permet dans ce cas de scinder sélectivement l'une des liaisons carbone-soufre de la molécule, sans rompre le cycle thiophénique, est également digne d'intérêt. En effet, ce réactif n'avait pas encore été appliqué jusqu'ici en vue de réaliser des désulfurations partielles et sélectives. D'après nos résultats, il est possible maintenant de classer les

liaisons carbone-soufre en trois groupes principaux. Certaines d'entre elles se laissent scinder très rapidement, alors que d'autres nécessitent une action plus prolongée du réactif : c'est le cas en particulier de l'hétérocycle thiophénique. D'autres enfin résistent même si on les chauffe pendant plusieurs heures en présence du nickel de Raney ([6]).



L'analyse élémentaire et le spectre de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure 4 attribuée à ce nouveau composé. Cependant les règles concernant l'analogie entre les deux partenaires d'un couple de molécules isostères ne semblent pas s'appliquer dans ce cas particulier. En effet l'hydroxy-4, méthyl-6 benzopyrone-1.2 que nous avons synthétisée selon ([3]) à titre comparatif, présente un point de fusion

nettement différent de celui de la molécule soufrée correspondante. On peut en conclure que pour préparer un analogue structural d'un dérivé benzopyronique, il ne suffit pas seulement de remplacer un groupement vinyle par un atome de soufre, mais il faut aussi tenir compte de l'emplacement de cet atome dans l'édifice moléculaire. Cette condition n'avait pas jusqu'ici retenu l'attention des chercheurs [7].

Signalons pour terminer que le composé 4 réagit avec l'aldéhyde formique de la même façon que les hydroxy-4 coumarines, en donnant naissance au dérivé bis-méthylénique correspondant 7. Les éventuelles propriétés antivitaminiques K de ce dernier composé sont à l'étude, en vue d'être comparées à celles de la méthylène-3.3′ bis-(hydroxy-4 méthyl-6) coumarine 8.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Hydroxy-4 phénylthio-3 méthyl-5′ thiophéno-(3′.2′-5.6)-α-pyrone.* $C_{14}H_{10}O_3S_2$: 5,3 g de phénylthiomalonate d'éthyle (5) et 2,3 g de thioténol (3) préparés selon Kues et Paal [8], ont été chauffés pendant 4 h à 190-200°C sous courant d'azote. Après traitement (3), le produit de la condensation est recristallisé dans l'acide acétique et se présente alors sous forme d'aiguilles jaune pâle fondant à 164°C. Rdt 18 % par rapport au thioténol.

Analyse :
calculé %, C 57,94; H 3,44; trouvé %, C 58,00; H 3,64.

Hydroxy-4 méthyl-5′ thiophéno-(3′.2′-5.6)-α-pyrone. $C_8H_6O_3S$: Obtenu par désulfuration du produit précédent au moyen du nickel de Raney [3]. La solution ne doit pas être maintenue à l'ébullition que pendant une dizaine de minutes seulement. Après filtration et légère acidification, on obtient un produit qu'on recristallise dans le mélange chloroforme, éther de pétrole, sous forme de fins cristaux incolores fondant à 217-218°C. Rdt 40 %.

Analyse :
calculé %, C 52,74; H 3,29; trouvé %, C 53,08; H 3,58.

Ultraviolet : maximums à 233 mμ ($\varepsilon = 11\,000$), 241 mμ ($\varepsilon = 12\,000$), 300 mμ ($\varepsilon = 27\,000$); minimums à 216 et 265 mμ.

R. M. N. (déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne) :

dans l'acétone : H_3, $\delta = 5{,}40.10^{-6}$; H_5, $\delta = 6{,}80.10^{-6}$. Ce proton est couplé avec le méthyl mais la constante de couplage est trop faible pour être mesurée;

dans la pyridine : CH^3, $\delta = 2{,}30.10^{-6}$.

3.3′-*méthylène bis-hydroxy-4 méthyl-5′ thiophéno (3′.2′-5.6)-α-pyrone.* $C_{17}H_{12}O_6S_2$: Ce composé se forme très rapidement en portant à l'ébullition

une solution aqueuse de la thiophénopyrone et de formaldéhyde. Fines aiguilles incolores dans l'acide acétique fondant à 268°C.

Analyse :

calculé %, C 54,22; H 3,19; trouvé %, C 54,05; H 3,24.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. MENTZER, D. BILLET, D. MOLHO et N. G. DAT XUONG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 161.

(2) V. R. SHAH, J. L. BOSE et R. C. SHAH, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 677.

(3) A. LEFEUVRE et C. MENTZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 623.

(4) J. BOUGAULT, E. CATTELAIN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1940, p. 781.

(5) M. SY, N. P. BUU HOÏ et N. G. DAT XUONG, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1224 et 1813.

(6) A. LEFEUVRE et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3316.

(7) C. MENTZER, *Actualités pharmacologiques*, Masson, Paris, 1950, p. 164.

(8) W. KUES et C. PAAL, *Ber.*, 1886, p. 555.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle,*
63, *rue Buffon, Paris,* 5e
et *Institut de Chimie des Substances naturelles du C.N.R.S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

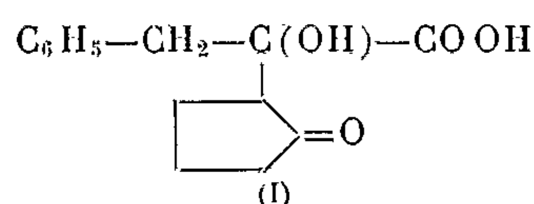
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclopentanone.* Note (*) de MM. **Pierre Hudry** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

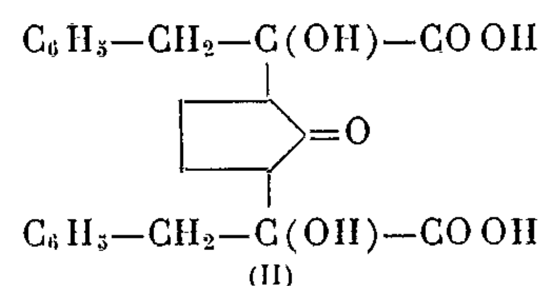
A la suite des travaux effectués par l'un de nous en collaboration avec J. Kristensen ([1]) et ensuite avec P. Goustille ([2]) sur la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone, nous nous sommes proposé d'étudier comparativement le comportement de la cyclopentanone vis-à-vis du même acide α-cétonique.

Tout d'abord, nous avons noté une fragilité extrême de la cyclopentanone à tel point qu'il nous a été impossible de réaliser une condensation en milieu alcalin à la température du laboratoire sans une dégradation importante de cette dernière.

Tous nos essais en milieu alcalin ont donc été effectués au réfrigérateur à une température voisine de + 4°.

1. Au cours de différents essais en milieu alcalin aqueux (concentration en KOH ou NaOH libre environ 4 %), nous avons constaté que l'acide phénylpyruvique réagissait réversiblement avec la cyclopentanone pour donner deux composés : un monoacide α-alcool γ-cétonique (I), un diacide di-α-alcool γ-cétonique (II) issus de l'union d'une ou de deux molécules d'acide α-cétonique avec une molécule de cétone.





Une étude systématique et cinétique des conditions de la condensation nous a permis de préciser les faits suivants :

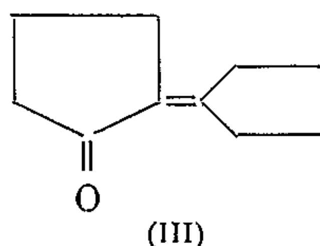
La réaction étant réalisée sur un mélange équimoléculaire d'acide cétonique et de cétone, nous avons obtenu au bout de 24 h un rendement en monoacide de 18,7 % et en diacide de 20 %; par contre, au bout de 4 jours, on observe une augmentation importante du rendement en diacide 39 %, la quantité de monoacide n'étant plus que de 12 %. Il en résulte qu'on peut envisager que le diacide puisse se former aux dépens du monoacide sur lequel se condense une nouvelle molécule d'acide cétonique.

Nous avons examiné l'influence des concentrations respectives de cétone et d'acide cétonique; nous avons observé qu'un large excès de cétone (2 molécules pour une molécule d'acide cétonique) conduit à la formation

dominante du monoacide (Rdt 28 %) pour un rendement de 6 % en diacide; par contre, un excès d'acide cétonique (3 molécules pour 2 de cétone) accroît le rendement en diacide (45 %) contre 4 % en monoacide.

2. La réaction effectuée avec un excès de cétone en milieu hydroalcoolique conduit à des résultats différents; l'usage de la soude comme agent de condensation nous a permis d'obtenir la formation de sel disodique du diacide, insoluble et qui précipite au cours de sa formation. Le rendement en diacide est amélioré (70 %) au bout de 4 jours, mais nous n'avons isolé aucune trace de monoacide.

Le résidu neutre de la condensation ne contient plus de cyclopentanone, l'excès de cette cétone s'est transformée par condensation dimoléculaire en α-cyclopentylidène-cyclopentanone (III) que nous avons pu isoler par distillation sous vide $\acute{E}_{16}$ 125-127° [3]; semicarbazone, F 217° [3].



(III)

3. Nous avons étudié différents procédés pour séparer le monoacide du diacide.

Le benzène à chaud dissout le monoacide, le diacide étant insoluble. Ce procédé ne donne pas toutes garanties quant à la pureté du diacide.

Par contre, les deux acides sont solubles en milieu ammoniacal au 1/10, l'addition d'une solution de chlorure de calcium à 10 % précipite le sel de calcium du diacide qu'on peut isoler par filtration alors que le sel de calcium du monoacide reste en solution. Une double décomposition par une solution de carbonate de sodium à chaud du sel de calcium du diacide donne après séparation du carbonate de calcium une solution de sel de sodium du diacide qui par acidification abandonne ce dernier très pur. La solution du sel de calcium du monoacide est acidifiée, le monoacide est ainsi précipité.

Le monoacide, F 142-143° au bloc Maquenne est légèrement soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud, il est très soluble dans l'éthanol duquel il cristallise par évaporation, il est insoluble dans le benzène à froid, soluble à chaud, soluble dans l'éther.

P. M. (acidim.) 247; théorie pour $C_{14}H_{16}O_4$: 248.

Analyse : calculé %, C 67,82; H 6,45; trouvé %, C 67,80; H 6,50.

Sous l'action des alcalis à chaud, il se décompose en régénérant l'acide phénylpyruvique et la cyclopentanone. Semicarbazone, F 198°.

Le diacide fond lentement en se décomposant à partir de 190°, F_{inst} 230°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol à chaud, d'où il cristallise par refroidissement en aiguilles ou en prismes, insoluble dans le benzène à froid et à chaud, soluble dans l'éther.

P. M. (acidim.) comme diacide 410,8; théorie pour $C_{23}H_{24}O_7$: 412.

Analyse : calculé %, C 66,99; H 5,82; trouvé %, C 67,10; H 5,81.

L'hydrolyse alcaline régénère les constituants.

Les spectres infrarouges montrent pour le monoacide une bande d'absorption à 1408 cm^{-1} caractéristique d'un groupement $-CH_2-$ en α d'un carbonyle; cette bande est absente dans le spectre du diacide, ce qui est en accord avec la formule symétrique de ce dernier.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. KRISTENSEN, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1955.

(2) P. GOUSTILLE, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1958.

(3) GODCHOT et TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1913, p. 12.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes substitués en ortho par un groupement oxygéné ou azoté.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

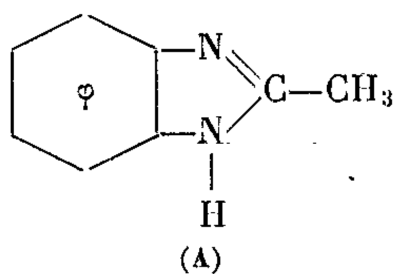
Lorsqu'un substituant oxygéné ou azoté, lié au noyau par l'oxygène ou l'azote, est situé en ortho du groupe $—NO_2$ des nitrobenzènes, la réduction donne lieu à des composés cyclisés correspondant aux différents stades de réduction possibles. La présente étude porte sur les substituants du type XCOY (avec X = O ou NH et $Y=CH_3$ ou C_6H_5) et sur le substituant $—N(CH_3)_2$.

Les nitrobenzènes substitués en para ou ortho par un groupement $—NR_2$ ou —OR donnent lieu à une réduction directe à six électrons, quel que soit le potentiel choisi ([1]). Cependant, si la réduction est conduite à potentiel faiblement négatif, le radical R du groupe —OR peut s'éliminer sous forme d'alcool correspondant ([2]). Pour préciser l'influence du pouvoir donneur de l'atome d'oxygène sur cette élimination, nous avons été amenés à analyser le comportement des nitrobenzènes substitués en ortho par les groupes $—OCOCH_3$ et $—OCOC_6H_5$. Les anomalies observées nous ont conduits à étudier, pour comparaison, l'*o*-nitroacétanilide, l'*o*-nitrobenzanilide et l'*o*-nitro N, N-diméthylaniline.

1. *Réductions à potentiel très négatif :*

— *o - nitrobenzanilide.* Dans les conditions suivantes : $t = 30°C$, H_2SO_4 N + éth. (1/1), — 900 mV (E. C. S.), le produit obtenu est l'amine correspondante (F 148°) ([3]);

— *o-nitroacétanilide :* Dans des conditions identiques, on aboutit au méthyl-2 benzimidazole (A) (F 172°) ([4]), qui correspond à l'élimination d'une molécule d'eau entre le substituant et le groupe amine;

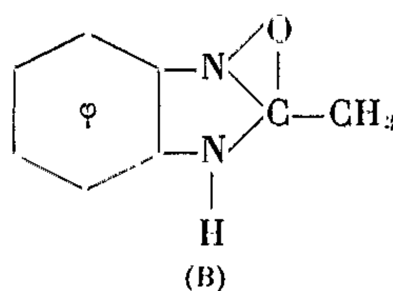


(A)

— les réductions de l'*acétate d'o-nitrophényle* (20°; H_2SO_4 N + éth. (1/1); — 900 mV) et du *benzoate d'o-nitrophényle* (60°; H_2SO_4 N + éth.(1/1); — 950 mV) conduisent respectivement aux phénols N-acétylés (F 210°) ([5]) et N-benzoylés (F 170°) ([6]). Il est vraisemblable qu'il se forme intermédiairement un cycle analogue au précédent, qui se réhydrate spontanément avec transposition du radical acétyle ou benzoyle.

2. *Réductions à potentiel faiblement négatif.* — A 30°, dans H_2SO_4 N + éth. (1/1), et à — 300 mV, l'*o*-nitrobenzanilide se réduit encore en amine correspondante; mais la réduction de l'*o*-nitroacétanilide, effectuée dans les

mêmes conditions, permet d'isoler un produit à 4e, qui n'est pas réductible à —900 mV. Ce composé fond à 260°; sa formule brute ($C_8H_8N_2O$), correspond à l'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'hydroxylamine; l'existence d'une bande N—H unique à 3 472 cm^{-1} dans CCl_4 et l'absence de bande C=N, permettent de lui attribuer la formule développée (B).



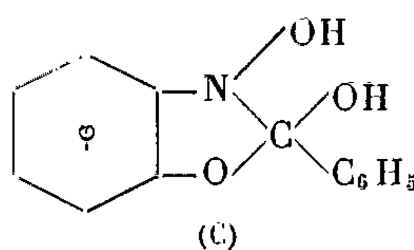
(B)

Des phénomènes analogues s'observent pour les nitrobenzènes *o*-$OCOCH_3$ et *o*-$OCOC_6H_5$.

A froid, à —200 mV, dans H_2SO_4 N + éth. (1/1), on isole le produit de réduction à 4e du benzoate d'*o*-nitrophényle qui présente les caractères suivants :

— il fond à 135° avec décomposition; son analyse correspond à la formule brute de l'hydroxylamine ($C_{13}H_{11}NO_3$), mais il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal. Une étude thermogravimétrique montre qu'il ne contient pas d'eau d'hydratation. Vers 120° il se décompose avec libération d'acide benzoïque qui se sublime.

Enfin, son spectre infrarouge présente une bande étroite, dissymétrique, à 3 527 cm^{-1}, une bande large à 3 245 cm^{-1}; mais il ne comporte pas de bande C=O.



(C)

Par analogie avec la formule (B), nous sommes conduits à envisager pour ce produit la forme cyclique (C).

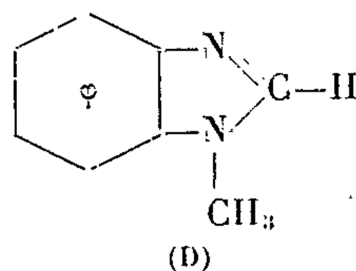
Dans les mêmes conditions opératoires, et bien que la coulométrie laisse prévoir son existence, il n'a jamais été possible d'isoler le composé de réduction à 4e de l'acétate d'*o*-nitrophényle. On retombe à chaque fois sur l'*o*-aminophénol N-acétylé, correspondant à la réduction directe à six électrons, même en diluant la solution sulfurique et en opérant à une température inférieure à 10°.

3. *Réductions de l'o-nitro* N, N-*diméthylaniline*. — Contrairement à l'isomère para correspondant ([2]), qui se réduit directement à 6e, ce composé conduit à des coulométries qui ne dépassent jamais 4e, quelles que soient les conditions expérimentales.

La réduction préparative, effectuée dans les conditions suivantes : 25°, — 200 mV, H_2SO_4 2 N + éth. (1/1), conduit à deux produits, dans des proportions sensiblement équimoléculaires :

— l'un est l'o-amino N, N-diméthylaniline (É$_4$ 92-93°), qu'on caractérise par son dérivé N'-acétylé (F 72°) (7) et son spectre infrarouge (deux bandes N—H à 3 456 et 3 355 cm^{-1} dans CCl_4);

— l'autre est le méthyl-1 benzimidazole (D) (É$_4$ 138-140°), solide blanc, très oxydable à l'air, et fondant à 58° [la littérature (8) donne F 64°].



(D)

Son spectre infrarouge ne présente pas de bande N—H dans la région 3 300-3 500 cm^{-1}, la bande C=N se situe à 1612-1613 cm^{-1} dans le benzène et le nujol. Ce produit est isomère du méthyl-2 benzimidazole obtenu précédemment.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) LE GUYADER et LE DEMEZET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3046.
(2) LE GUYADER et LEROYER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3030.
(3) ANWERS et FRESE, *Ber.*, 59, 1926, p. 549.
(4) PHILIPPS, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1409.
(5) BAMBERGER, *Ber.*, 36, 1903, p. 2050.
(6) CIAMICIAN et SILBER, *Ber.*, 38, 1905, p. 1177.
(7) PINNOW, *Ber.*, 32, 1899, p. 1666.
(8) BEAVEN, HOLIDAY et MAMALIS, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1, 1949, p. 957.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du pentachlorure de phosphore, du chlorure de thionyle et des hydracides sur les alcools α-alléniques secondaires.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du pentachlorure de phosphore sur les alcools α-alléniques secondaires R—CHOH—CH=C=CH$_2$ conduit avec de bons rendements aux dérivés alléniques α-chlorés correspondants. Par ailleurs, le traitement de ces mêmes alcools par le chlorure de thionyle, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, conduit à un mélange de composés alléniques et diéniques-1.3.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'action du tribromure de phosphore sur les alcools α-alléniques R—CHOH—CH=C=CH$_2$ conduisait aux bromures alléniques secondaires R—CHBr—CH=C=CH$_2$. Nous avons alors essayé d'atteindre les dérivés chlorés analogues par action du pentachlorure de phosphore sur les mêmes alcools. Nous avons également étudié le comportement de ces alcools α-alléniques vis-à-vis du chlorure de thionyle, de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique.

A. L'action du pentachlorure de phosphore, en milieu rigoureusement anhydre, sur les alcools α-alléniques R—CHOH—CH=C=CH$_2$ conduit aux chlorures α-alléniques correspondants R—CHCl—CH=C=CH$_2$ (où R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7).

Mode opératoire. — Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un piège à chlorure de calcium, on place le pentachlorure de phosphore sous étheroxyde d'éthyle anhydre. Le milieu réactionnel étant maintenu au voisinage de —10°C, on additionne lentement l'alcool α-allénique en solution dans ce même solvant.

La réaction terminée, le solvant est chassé sous faible pression, l'oxychlorure de phosphore éliminé avec soin, le résidu distillé sous pression réduite.

Les chlorures α-alléniques suivants ont été obtenus :

a. Le chloro-4 hexadiène-1.2 : CH$_3$—CH$_2$—CHCl—CH=C=CH$_2$ (C_6H_9Cl) à partir de l'hexadiène-1.2 ol-4.

Rdt 72 % ; $É_{35}$ 50°C ; n_D^{19} 1,4682 ; d_4^{19} 0,9400 ; RM_D exp., 34,50 ; calc., 33,84. Spectre infrarouge : 1953 et 851 cm^{-1} (groupement allénique terminal).

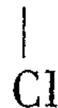
b. Le chloro-4 méthyl-5 hexadiène-1.2 : CH$_3$—CH(CH$_3$)—CHCl—CH=C=CH$_2$ ($C_7H_{11}Cl$) à partir du méthyl-5 hexadiène-1.2 ol-4.

Rdt 70 %; $É_{27}$ 54°C; n_D^{26} 1,4678; d_4^{26} 0,9215; RM_D exp., 39,35; calc., 38,46. Spectre infrarouge : 1953 et 849 cm^{-1} (groupement allénique terminal).

c. Le chloro-4 heptadiène-1.2 : $CH_3—CH_2—CH_2—CHCl—CH=C=CH_2$ ($C_7H_{11}Cl$) à partir de l'heptadiène-1.2 ol-4.

Rdt 65 %; $É_{27}$ 59°C; n_D^{23} 1,4661; d_4^{23} 0,9187; RM_D exp., 39,38; calc., 38,46. Spectre infrarouge : 1949 et 851 cm^{-1} (groupement allénique terminal).

Dans les trois cas examinés, on note l'absence d'isomère diénique-1.3 : $R—CH=CH—C(Cl)=CH_2$.



Cl

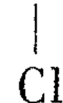
B. L'action du chlorure de thionyle en solution dans l'étheroxyde d'éthyle anhydre conduit également à des dérivés alléniques secondaires α-halogénés. Mais il se forme simultanément l'isomère diénique-1.3 qui constitue le produit principal. Des résultats similaires sont obtenus par traitement des alcools α-alléniques par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée, en grand excès.

a. Les alcools α-alléniques sont traités par le chlorure de thionyle dans les conditions utilisées avec le pentachlorure de phosphore.

On obtient avec un rendement voisin de 60 à 70 % un mélange formé de :

45 à 47 % de chlorure allénique : $R—CHCl—CH=C=CH_2$;

55 à 53 % de chlorure diénique-1.3 : $R—CH=CH—C(Cl)=CH_2$.



Cl

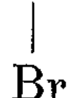
b. L'action de l'acide chlorhydrique concentré et en excès, à température ambiante conduit, avec des rendements presque quantitatifs au mélange précédent, les proportions des constituants étant sensiblement équivalentes.

c. Dans le cas où l'on traite les alcools α-alléniques par l'acide chlorhydrique concentré et en quantité théorique, on note un résultat intéressant sur le plan pratique : la quantité de chlorodiène-1.3 n'est que de 4 à 6 % et le chlorure α-allénique secondaire peut être purifié par distillation.

d. L'action de l'acide bromhydrique à 48 %, soit en quantité théorique, soit en excès conduit à un mélange de bromures α-alléniques et diéniques-1.3 contenant de :

40 à 45 % de $R—CHBr—CH=C=CH_2$;

60 à 55 % de $R—CH=CH—C(Br)=CH_2$.



Br

Les rendements varient de 85 à 95 %.

Les halogénodiènes-1.3 obtenus à côté des isomères alléniques sont des dérivés *trans* pratiquement exempts d'isomères *cis* (bande intense

à 940-960 cm^{-1} en infrarouge, donnée comme caractéristique du groupement —CH=CH— *trans*).

Les proportions respectives des divers produits ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur sur colonne Carbowax 20 M déposée sur chromosorb P. Les résultats fournis par la chromatographie ont été confirmés par l'étude des mélanges en résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

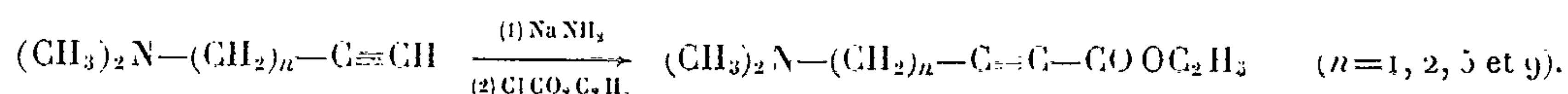
(1) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 456.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. 2, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Synthèse et propriétés du diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle*, $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-C\equiv C-COOC_2H_5$. Note (*) de M. **Martin Olomucki** et Mme **Dina Ziv**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle montre une tendance très prononcée à la cyclisation par addition intramoléculaire du groupement aminé sur la fonction acétylénique. Il a pu être isolé en effectuant toutes les phases de la synthèse en milieu strictement anhydre. Les conditions dans lesquelles il se cyclise et les produits qui en résultent ont été étudiés.

Dans des publications antérieures [1] nous avons décrit une méthode permettant d'obtenir des aminoesters acétyléniques directement à partir des amines à fonction acétylénique vrai, par action du chloroformiate d'éthyle au sein de l'éther anhydre :

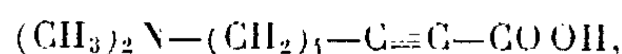


$$(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv CH \xrightarrow[(2)\,ClCO_2C_2H_5]{(1)\,NaNH_2} (CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-COOC_2H_5 \quad (n=1,\ 2,\ 3\ \text{et}\ 9).$$

La réaction terminée, le mélange est versé sur l'eau, et l'aminoester formé est isolé de la couche éthérée.

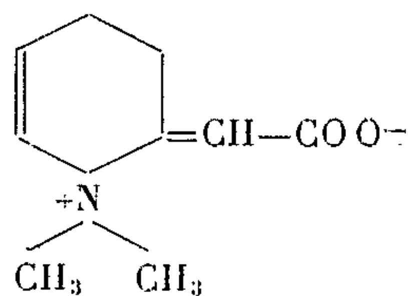
Toutefois, dans le cas où $n = 4$, cette synthèse ne nous a pas conduits à l'aminoester acétylénique.

Déjà en essayant de préparer l'aminoacide correspondant,

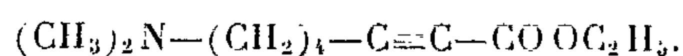


$$(CH_3)_2N-(CH_2)_4-C\equiv C-COOH,$$

nous avons obtenu exclusivement un composé hétérocyclique



résultant de l'addition intramoléculaire de la fonction aminée sur la triple liaison [2]. On pouvait donc supposer (et nous l'avons confirmé expérimentalement) qu'une cyclisation semblable a eu lieu au cours de notre tentative de synthétiser l'aminoester



$$(CH_3)_2N-(CH_2)_4-C\equiv C-COOC_2H_5.$$

Nous nous sommes demandé si, en modifiant le mode opératoire, on ne pourrait pas arriver à obtenir quand même le composé aliphatique.

Le rôle favorable de l'eau dans la cyclisation des amines acétyléniques étant connu [(3), (4)], il nous a semblé qu'on pouvait atteindre ce but en travaillant en milieu anhydre.

Les essais réalisés à partir du diméthylamino-1 hexyne-5 ont confirmé notre supposition. Nous avons opéré de la manière suivante :

L'amine acétylénique en solution dans l'éther anhydre est chauffée au reflux pendant une vingtaine d'heures en présence d'un léger excès d'amidure de sodium. On introduit alors goutte à goutte, à la température d'environ — 20°, une solution éthérée contenant 10 % d'excès de chloroformiate d'éthyle, puis agite encore 1 h à la même température. A ce stade, au lieu de verser le mélange réactionnel dans l'eau, comme nous le faisons d'habitude (1), on le filtre en atmosphère sèche. Après avoir évaporé l'éther dans le filtrat, on distille le résidu. On obtient ainsi, à côté du diméthylamino-1 hexyne-5 qui n'a pas réagi (le quart environ de la quantité initiale), 45 % de la quantité théorique de diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle $É_{0,25}$ 90°, n_D^{20} 1,4600. C'est une huile jaune pâle, qui vire progressivement au brun foncé et devient en même temps visqueuse. La spectrographie dans l'infrarouge a confirmé que ce produit contient une triple liaison et une fonction ester (bandes à 2 237 et à 1704 cm^{-1}, respectivement).

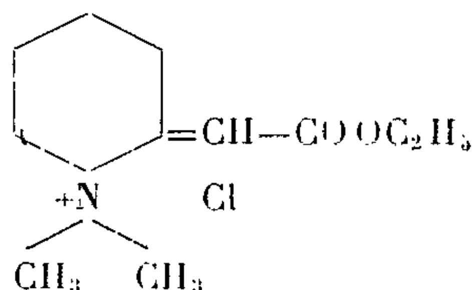
L'aminoester obtenu absorbe deux molécules d'hydrogène en présence de palladium sur alumine, à la température et pression ordinaires, en solution dans l'acétate d'éthyle, et fournit le diméthylamino-7 heptanoate d'éthyle, $É_{0,25}$ 71°, n_D^{20} 1,4340, composé nouveau. Picrate : F 59-60°.

En faisant agir sur le diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle l'iodure de méthyle en solution benzénique, nous avons obtenu le dérivé iodométhylé correspondant, F 73-75°. Le spectre dans l'infrarouge de ce dernier montre des raies de la triple liaison et de la fonction ester de même fréquence que celles de l'aminoester acétylénique.

Nous avons pu transformer ce iodure quaternaire en bétaïne acétylénique correspondante en le traitant en solution aqueuse par de l'oxyde d'argent. Nous avons obtenu ainsi un produit neutre, F_{inst} vers 260°, donnant un picrate de F 104°, identique au picrate de la triméthylheptynobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—(CH_2)_4—C\equiv C—COO^-$, dont nous avons décrit précédemment la préparation par une autre voie [(2a), (5)].

Nous avons également fait agir l'acide chlorhydrique sur l'aminoester acétylénique étudié. Nous avons obtenu un solide fondant peu nettement entre 65 et 80°, dont la formule brute correspondait à celle du chlorhydrate du diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle; cependant son acidité, dosée en solution alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine, n'était que d'environ un tiers de la valeur calculée. Il semble donc que le produit obtenu soit déjà en partie cyclisé. En le chauffant en solution alcoolique, on observe une baisse progressive de l'acidité, qui atteint rapidement des valeurs

très faibles. On isole alors un composé neutre, F 174-176°, dont le spectre dans l'infrarouge ne montre plus de bande acétylénique. Ces propriétés correspondent bien à un produit de formule

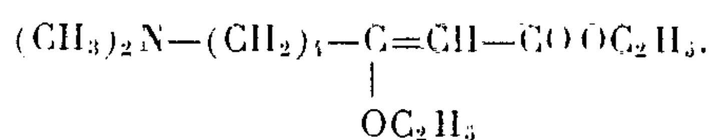


Les spectres R. M. N. de ce composé et de ses dérivés ([6]) ont également permis de confirmer la structure représentée ci-dessus.

Nous avons obtenu des résultats semblables en faisant agir sur le diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle l'acide picrique. Nous avons isolé un solide qui, d'après le dosage de l'acidité, était composé des picrates de l'aminoester aliphatique et de son isomère cyclique. On peut achever la cyclisation en chauffant ce mélange pendant quelques heures en solution aqueuse; on obtient alors un composé neutre, F 132-134°, dont le spectre dans l'infrarouge est dépourvu de la bande correspondant à la fonction acétylénique.

Nous nous sommes proposé alors de voir comment se comportait l'aminoester libre en milieu alcoolique et aqueux.

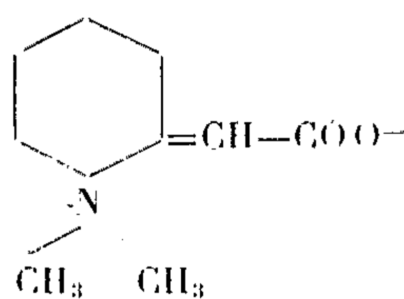
En dissolvant le diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle dans l'alcool absolu on observe immédiatement un échauffement notable. La réaction conduit à un produit liquide que nous avons pu isoler et distiller, $É_{0,15}$ 102-105°, n_D^{20} 1,4640 et qui, d'après l'analyse élémentaire et le spectre infrarouge aurait pour formule



Ainsi l'aminoester libre, contrairement au chlorhydrate correspondant, subit en solution alcoolique non pas une cyclisation, mais une addition de l'alcool sur la triple liaison.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle, il se produit un échauffement très violent et la solution devient aussitôt presque homogène. En évaporant l'eau on obtient un solide neutre, F vers 234° (décomp.), de formule brute $C_9H_{15}O_2N$. Ce composé donne un chlorhydrate de F_{inst} 183° (décomp.), qui est monoacide en solution aqueuse ou alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine, un sulfate de F 127-129°, diacide dans les mêmes conditions, et un picrate de F 158°. Les spectres infrarouges de ces produits ne montrent pas de bande due à la triple liaison. On peut en déduire qu'en milieu aqueux il se produit une cyclisation très énergique du diméthylaminoheptynoate d'éthyle,

conduisant à un ammonium cyclique; la réaction s'accompagne d'une saponification, facilement prévisible, de la fonction ester, et le composé qu'on isole finalement est une bétaïne hétérocyclique de formule



Cependant, la bétaïne et ses dérivés obtenus dans le présent travail ne sont pas identiques à ceux provenant de la cyclisation de l'aminoacide correspondant, que nous avons décrits précédemment ([2]). En effet, les points de fusion des dérivés analogues dans les deux séries se sont tous montrés différents. Il pourrait s'agir ici d'une isomérie *cis-trans*. On peut penser que la cyclisation de l'aminoacide devrait conduire à la forme *trans* (I) : à l'approche de l'azote, le groupement COO , chargé négativement, subirait une répulsion vers la position la plus éloignée, ce qui déterminerait la configuration *trans* du composé cyclique. Cet effet ne se produit pas, par contre, dans le cas du groupement $COOC_2H_5$ de l'aminoester.



L'étude de la structure de ces composés à l'aide de la R. M. N. est en cours.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) M. Olomucki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 186; *Ann. Chim.*, (13), 5, 1960, p. 845.

([2]) M. Olomucki et I. Marszak; *a. Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239; *b. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1767.

([3]) K. N. Campbell, F. C. Fatora et B. K. Campbell, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.

([4]) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1409; Communication au *XIXe Congrès de l'I. U. P. A. C.*, Londres, 1963; rés. comm., A, p. 221; Mémoire en préparation.

([5]) M. Olomucki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2067.

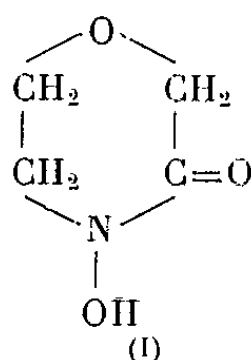
([6]) L'étude par la R. M. N. de ces produits a été réalisée par M. Basselier.

(*Centre National de la Recherche Scientifique*
et *Institut National de Recherche chimique appliquée*,
Le Bouchet, par Vert-le-Petit, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais de synthèses d'acides hydroxamiques thiacycliques.* Note (*) de MM. **André Chauveau** et **Ferdinand Mathis**, transmise par M. Max Mousseron.

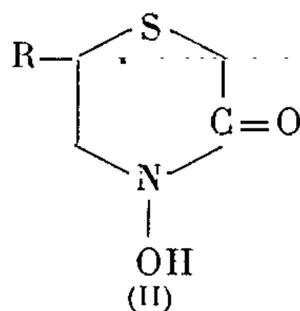
On a essayé de faire la synthèse d'acides hydroxamiques thiacycliques dont aucun exemple ne semble avoir été décrit à ce jour; on a isolé la propyl-6 hydroxy-4 céto-3 dihydro-3.4 thiazine-1.4.

On connaît de nombreux acides hydroxamiques cycliques, soit naturels, soit de synthèse, dans lesquels le groupement acide hydroxamique est engagé dans divers cycles; en particulier Cunningham et ses collaborateurs réussirent la synthèse d'un acide hydroxamique dérivé de la morpholine (I) (1) :



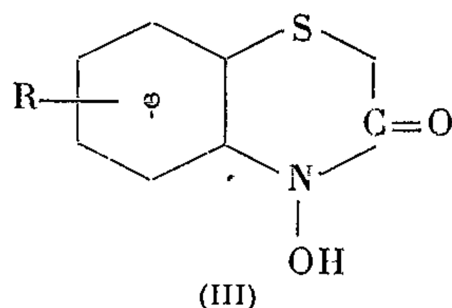
(I)

Ceci nous amena à tenter la synthèse de composés homologues dans lesquels l'oxygène du cyle serait remplacé par un atome de soufre, donnant ainsi des acides hydroxamiques thiacycliques tels que (II) :



(II)

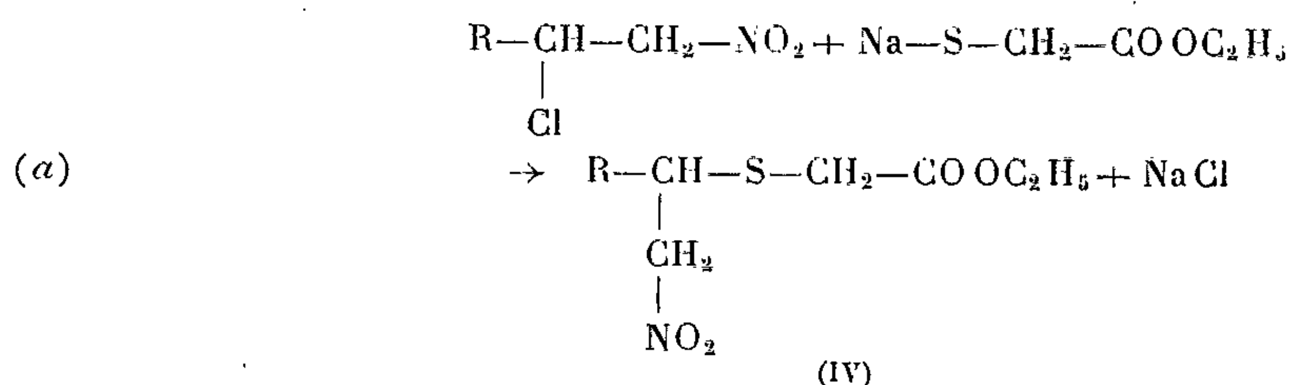
où R serait un radical alcoyle, et d'autres, plus complexes, tel que (III) :



(III)

où R serait un radical convenablement choisi.

Nous avons essayé d'y parvenir par la méthode suivante : on fait réagir un nitro-1 chloro-2 alcane sur le dérivé sodé du thio-2 acétate d'éthyle :

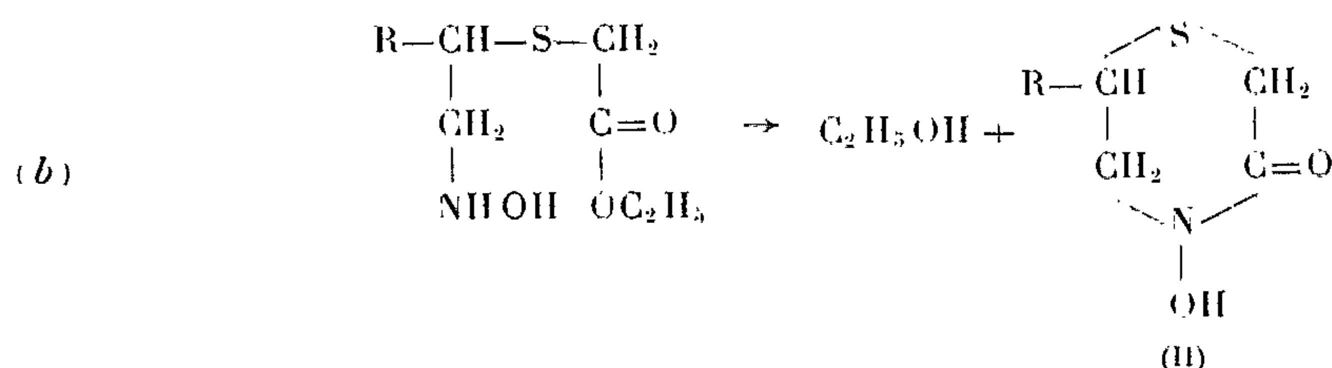


$$R{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH}{-}CH_2{-}NO_2 + Na{-}S{-}CH_2{-}COOC_2H_5$$

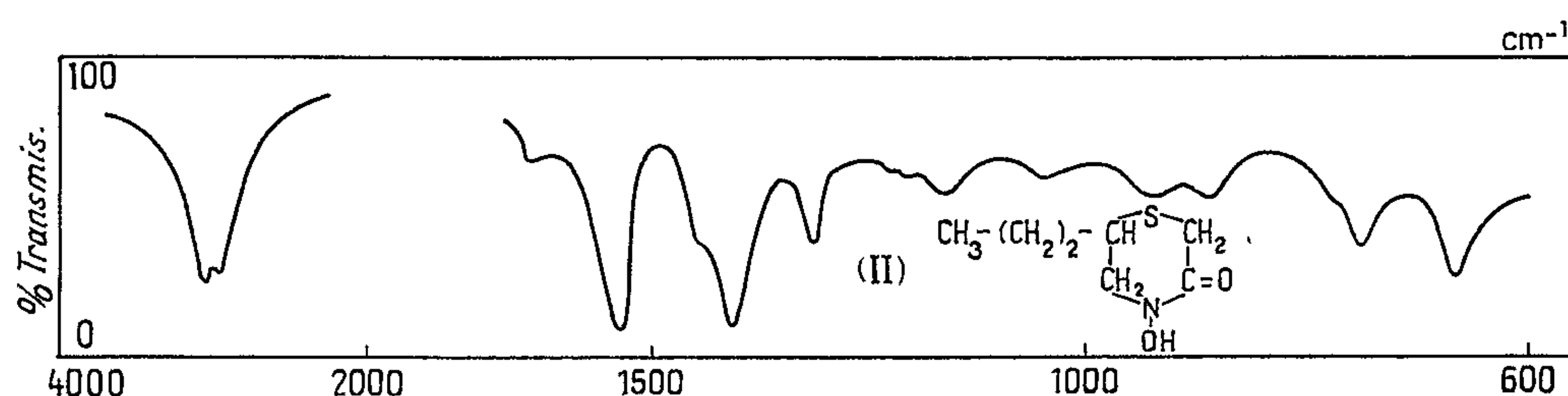
$$(a)\qquad \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle CH_2NO_2}{CH}{-}S{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + NaCl$$

(IV)

Le groupement NO_2 du dérivé obtenu (IV) est ensuite réduit en hydroxylamine qui réagit aussitôt sur le groupement ester pour donner (II) d'après



On a utilisé comme agent de réduction la poudre de zinc en milieu aqueux acidifié par NH_4Cl, après avoir essayé sans succès le sulfure d'ammonium employé par Cunningham [1] pour l'obtention de (I) à partir de $O_2N-CH_2-CH_2-O-CH_2-CO-OC_2H_5$.

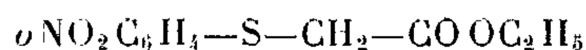


Nous avons alors successivement préparé :

1° le chloronitroéthane qui aurait dû conduire d'après (*a*) et (*b*) à l'hydroxy-4 céto-3 dihydro-3.4 thiazine-1.4, que nous n'avons pu isoler de sa solution aqueuse;

2° le nitro-1 chloro-2 pentane qui a conduit à l'acide hydroxamique thiacyclique (II) ($R = C_3H_7$).

3° l'orthochloronitrobenzène conduisant au sulfure



dont la réduction est complexe et reste à élucider.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge de (II) ($R = C_3H_7$) a été pris sur un spectrographe Perkin-Elmer modèle n° 21 à prisme de chlorure de sodium, le composé étant dispersé dans KBr puis comprimé sous forme de pastille.

Ce spectre (*fig.*) est cohérent avec l'hypothèse d'un composé cyclique :

a. la bande ν (C=O) (1580 cm^{-1}) est déplacée par rapport à celle des acides linéaires correspondants;

b. on n'observe plus de bande forte (N—H ou amide II) vers 1560 cm^{-1}, la région de 3 000 cm^{-1} ne montre plus que deux bandes larges au lieu de trois; il semblerait qu'on n'ait plus de vibrateur N—H;

c. on peut remarquer aussi la disparition des deux bandes intenses ν(N—O) et ν(C—N) observées à 980 et 1060 cm^{-1} pour les acides hydroxamiques

linéaires : on observe deux bandes faibles à 940 et 1040 cm^{-1}; cette modification est peut-être attribuable au fait que l'atome d'azote serait maintenant dans le cycle.

Préparation de la propyl-6 hydroxy-4 céto-3 dihydro-3.4 thiazine-1.4. — On fait réagir le chlorure de nitryle, préparé d'après Ville ([2]) sur le pentène-1; le chloro-2 nitro-1 alcane obtenu est rectifié sous la pression de 13 mm de mercure à 91°C.

On fait ensuite agir le dérivé sodé du thio-2 acétate d'éthyle sur le chloro-2 nitro-1 pentane, dans un mélange à 50 % eau-éthanol, en chauffant à reflux pendant quelques heures; le dérivé obtenu distille à 106-110°C sous 7 mm de mercure.

Cet ester est dissous dans une solution aqueuse à 5 % de chlorure d'ammonium, en ajoutant un peu d'éthanol.

On ajoute alors, petit à petit, en agitant, un léger excès de poudre de zinc (l'addition de la poudre de zinc dure 2 à 3 h et la température doit rester inférieure à 5°C), on filtre, on lave le résidu à l'alcool et l'on mélange les solutions obtenues. On évapore à sec au bain-marie sous vide puis on extrait le solide obtenu à l'alcool à l'ébullition. On concentre la solution alcoolique; on filtre les cristaux obtenus qu'on dissout dans l'acétate d'éthyle; après recristallisation, $F_{décomp}$ 121°C, F_{inst} 140-45°C avec décomposition.

Analyse : $C_7H_{13}NO_2S$, calculé %, S 18,32; N 8,00; trouvé % S 18,27; N 8,12.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring et J. Stark, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2091.

(2) J. Ville, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1959, p. 17.

(*Centre d'Études pour l'Industrie pharmaceutique, 155, route d'Espagne* et *Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MINÉRALOGIE. — *Rôle du fer dans l'altération rapide des feldspaths, en climat tempéré.* Note (*) de M. **Roger Struillou**, présentée par M. Jean Wyart.

L'intégration du fer dans les réseaux des feldspaths sodiques et potassiques expliquerait, peut-être, les dégradations observées à l'échelle de l'année, dans certains granites et gneiss à feldspaths rubéfiés.

En 1958, à la suite d'observations effectuées dans la nature, le Professeur Rivière était amené à penser que le fer fixé dans les feldspaths, soit dès la cristallisation, soit secondairement, pouvait contribuer à leur désagrégation (1). Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse de travail, et tenté de préciser les causes de cette action du fer.

On sait que des orthoses ferriques [K_2O, $(Al, Fe)_2O_3$, 6 SiO_2], naturelles, ont été décrites, par Lacroix principalement (2), et que leur synthèse a été réalisée par Hautefeuille et Perrey (3), puis Faust (4). Par contre, il n'a jamais été prouvé que le fer primaire pouvait subsister, à basse température, dans les réseaux silicatés des plagioclases. Selon Andersen (5), ce produit y passerait, lors du refroidissement, sous forme d'inclusions individualisées de Fe_2O_3.

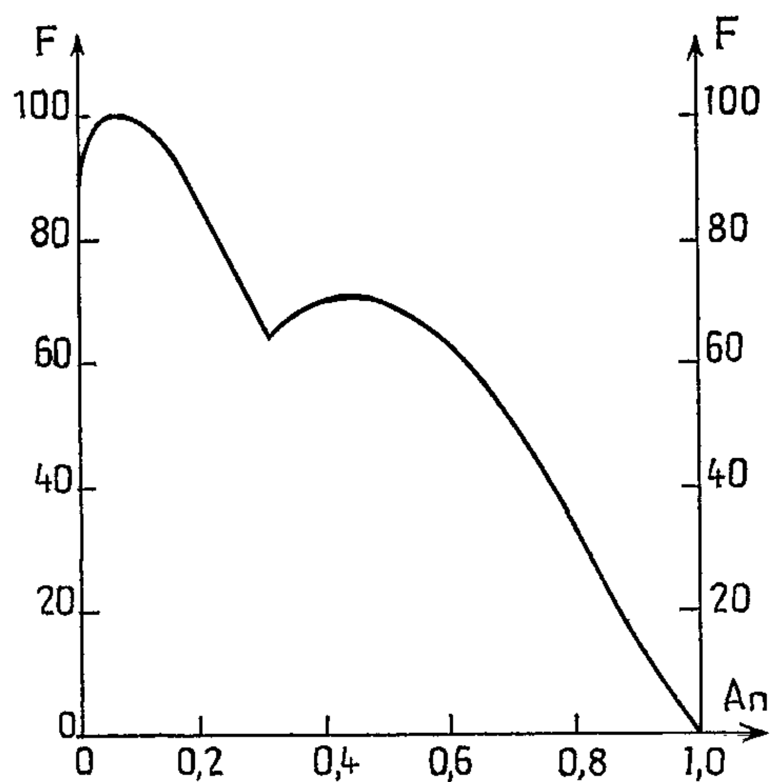
Mais, indépendamment de cette ferruginisation primaire, on constate que l'orthose, et surtout les plagioclases acides, prennent souvent, par altération, une coloration rose ou rougeâtre. Ceci s'observe, en particulier, au voisinage de minéraux ferromagnésiens plus ou moins décolorés. Dans ce cas, il est évident que le fer a migré, à partir de ces derniers, vers les feldspaths, probablement en solution, à l'état divalent ou de complexes. Ce phénomène, courant dans le cas des plagioclases acides, est, au contraire, rare et, en général, peu net, dans celui des plagioclases basiques.

Ces comportements différents du fer, en fonction de la nature des feldspaths, s'expliquent mal si l'on admet sa simple précipitation dans les microfissures cristallines. Nous avons donc été amenés à penser que les feldspaths sodiques et potassiques étaient capables de fixer le fer présent dans les eaux. Comme on sait, d'autre part, que le quartz semble doué de la même propriété en climat tropical, nous avons émis l'hypothèse que le fer pouvait prendre, dans les réseaux feldspathiques, la place de la silice préalablement solubilisée.

Dans une Note précédente (6), nous avons vu que l'anorthite ne paraît pas libérer de silice, en présence de l'eau, en climat tempéré. Elle y serait donc, par là même, insensible à la ferruginisation secondaire. De plus, les rayons ioniques du fer sont beaucoup plus forts que celui du silicium. Il faut donc admettre que les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} ne peuvent se fixer que dans des sites de grande taille occupés, initialement, par au moins 2 ions Si^{4+} directement voisins. Ceci exclut aussi la possibilité de la ferruginisation

secondaire de l'anorthite, si l'on admet, pour sa structure, la règle de l'alternance des tétraèdres (SiO_4) et (AlO_4), émise par Loewenstein ([7]).

Si le fer occupe la place des anions $(SiO_4)^{4-}$ et $(AlO_3)^{3-}$ dans les feldspaths ferruginisés, il prend probablement alors, une de ses formes anioniques, $(FeO_2)^{2-}$ ou $(FeO_3)^{3-}$ par exemple. Ces anions ne sont stables qu'en milieu alcalin. Donc, si à la suite d'une mise à nu de la roche, ils se trouvent en contact avec de l'eau de pluie acide, leurs liaisons cristallines Si—O—Fe risquent d'être détruites par action des protons H^+. Ils pourront alors donner des hydroxydes insolubles, ferreux blancs, ferroferriques verts et noirs, ou ferriques bruns. Ces hydroxydes sont



doués de fortes propriétés d'adsorption vis-à-vis des dipôles d'eau. En s'orientant, ceux-ci risquent de perturber fortement la stabilité électrique, et même mécanique, du réseau cristallin. Il pourrait s'en suivre la destruction locale du réseau feldspathique, avec solubilisation en série des tétraèdres (SiO_4) et apparition de produits, et même de minéraux, de néoformation, séricite ou kaolinite par exemple. Ce processus expliquerait l'action, souvent catastrophique, des eaux de pluie, sur les feldspaths ferruginisés. Les cristaux contenant du fer secondaire y seront particulièrement sensibles car les protons H^+ pourront y circuler facilement, en empruntant les voies de pénétration crées et utilisées, auparavant, par les produits solubilisés, et le fer, au cours de la phase de ferruginisation.

Pour essayer de vérifier et de compléter ce schéma général de l'action du fer sur les feldspaths, nous avons étudié un cas de désagrégation rocheuse très rapide. Il s'est produit au lieu-dit La Cerce, à Avallon (Yonne), dans les talus d'un écrêtement routier. La tranchée a été creusée à l'explosif, en 1957, dans un granite à deux micas et à feldspaths rubéfiés (orthose

et plagioclases à 15 % d'anorthite). En certains endroits, l'arênisation de la roche a été pratiquement complète, en quatre ans, sur une épaisseur moyenne de l'ordre du mètre.

Nous avons analysé quatre échantillons prélevés en 1961, dans une même zone, initialement rocheuse en 1957. Ils correspondent à une roche dure, légèrement rubéfiée pour le n° 1, à des roches rouges et friables pour les n°s 2 et 3, à une arène granulaire rouge pour le n° 4. L'alumine a été supposée insoluble et adoptée comme référence pour le raisonnement isovolumétrique. Le tableau ci-après donne les nombres de moles des principaux produits associés à 144 moles d'alumine, dans les divers matériaux. Ces nombres montrent qu'il existe des corrélations linéaires très satisfaisantes entre les enrichissements en Fe_2O_3 et les appauvrissements en SiO_2 et en ($Na_2O + K_2O$). La fixation d'une mole Fe_2O_3 correspond, en moyenne, au lessivage de 16 moles de SiO_2, et à celui de 3,2 moles de Na_2O ou K_2O. Le départ de chaque mole Na_2O ou K_2O correspond, par ailleurs, à celui de 5 moles de SiO_2.

Associations molaires rapportées à 144 moles d'alumine (La Cerce).

N°	Al_2O_3.	SiO_2.	Fe_2O_3.	Na_2O.	K_2O.	CaO.
1........	144	1223	5,7	55,6	51,6	18,0
2........	144	1116	9,1	38,5	51,3	9,5
3........	144	1138	10,6	39,5	45,0	8,4
4........	144	951	22,3	12,9	41,3	6,6

Le microscope indique que les micas des quatre échantillons sont en assez faibles teneurs, et altérés d'une façon apparemment uniforme (décoloration presque totale des biotites). Les variations de la potasse proviennent donc probablement surtout, de l'altération plus ou moins poussée de l'orthose. Comme l'anorthite ne semble pas perdre de silice en climat tempéré ([6]), les variations de SiO_2, Na_2O et K_2O représentent en gros, l'allure de l'altération des feldspaths sodiques et potassiques. De plus, le microscope et la diffractométrie aux rayons X ont permis de mettre en évidence la présence de quantités variables de séricite et de kaolinite dans les échantillons. Tout se passe donc comme si, dans les parties altérées des feldspaths sodiques et potassiques, le fer s'était fixé à raison de 1 mole de Fe_2O_3 pour environ deux mailles cristallines, de formule globale ($(K, Na)_8Al_8Si_{24}O_{64}$). En se transformant en hydroxyde, il aurait alors provoqué la destruction locale de ces feldspaths, et la formation d'un mélange résiduel contenant de la kaolinite, de la séricite et peut-être même, un peu d'hydroxyde d'alumine libre. Cette hypothèse s'accorde très bien avec les corrélations citées plus haut, pour les variations relatives de Fe_2O_3, SiO_2 et ($Na_2O + K_2O$).

Ces résultats nous semblent fournir un argument assez solide en faveur de l'intervention directe du fer dans l'évolution rapide des feldspaths potassiques et sodiques. Ils s'ajoutent à ceux fournis par l'observation

de terrain, et aussi par le laboratoire, dans un domaine un peu différent toutefois. Rappelons en effet que Wannesson ([8]) a montré, en 1963, qu'à 110°C et en pH compris entre 1 et 3, les ions Fe^{3+} augmentent la solubilité de la silice contenue dans le quartz, en même temps qu'ils précipitent, sous forme d'hydroxydes, au contact de ce minéral.

Il serait intéressant d'essayer d'établir une échelle des sensibilités des divers feldspaths, vis-à-vis de la ferruginisation secondaire. On peut penser, en effet, que celles-ci seront proportionnelles à leurs teneurs en feldspaths potassiques ou sodiques, d'une part, et à la vitesse avec laquelle la perturbation due à l'eau y pénétrera, d'autre part. Nous avons défini ce dernier facteur, sous la dénomination V, dans une Note précédente ([6]), pour le cas des plagioclases en particulier. Nous proposons donc de définir la sensibilité F d'un feldspath à la ferruginisation secondaire, en fonction de sa composition chimique, par

$$F = 184\,(Na_2O + K_2O)\,V \qquad \text{avec} \quad (2\,Na_2O + 2\,K_2O + CaO) = 1$$

(Na_2O, K_2O et CaO, exprimés en moles, étant les quantités de chacune des bases contenues dans le feldspath ramené à volume constant).

Le coefficient « 184 » permet d'avoir des variations de F comprises entre 0 et 100. Le graphique donne les valeurs de F en fonction de la teneur en anorthite An des plagioclases calcosodiques. Il met bien en évidence le maximum correspondant aux plagioclases acides, tel qu'on l'observe effectivement dans la nature.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) A. Rivière, *C. R. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, 20 juillet et 30 novembre 1958.
([2]) A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar*, Paris, 1, 1922, p. 557-562.
([3]) P. Hautefeuille et A. Perrey, *Comptes rendus*, 107, 1888, p. 1150.
([4]) G. T. Faust, *Amer. Miner.*, 21, 1936, p. 735-763.
([5]) O. Andersen, *Amer. J. Sc.*, 40, 1915, p. 351-399.
([6]) R. Struillou, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 179.
([7]) W. Loewenstein, *Amer. Miner.*, janvier-février 1954, p. 9.
([8]) J. Wannesson, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,*
58, boulevard Lefebvre, Paris, 15e
et *Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences,*
Orsay, Seine-et-Oise.)

PÉDOLOGIE. — *Étude à l'aide de radioisotopes, des liaisons organominérales, formées par les acides humiques et le calcium.* Note (*) de MM. **Fernand Jacquin** et **Arsène Saas**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Cette première étude a permis, par l'emploi du ^{45}Ca, d'observer le mécanisme de la floculation d'humates de calcium à partir de types d'acides humiques très différents. Il semble exister une relation très nette entre la quantité de calcium fixée par les acides humiques et leur degré de polymérisation.

1. Technique. — Les acides humiques extraits par la méthode classique au pyrophosphate de sodium 0,1 M sont précipités par l'acide chlorhydrique à pH 1. Après centrifugation, ils sont redissous par une solution d'hydroxyde de sodium, puis subissent une dialyse sous courant d'eau distillée.

a. Marquage et floculation des acides humiques. — Une fraction aliquote (5 ml de la solution d'acides humiques dialysées) est mise en contact avec une solution de chlorure de calcium marqué au ^{45}Ca (10 μCi/l) dont le pH correspond à 6,3. On assiste à une précipitation presque instantanée des acides humiques sous forme d'humates de calcium. Dans le surnageant, on dose l'excès de calcium afin de déterminer la fraction de calcium fixée par les acides humiques. Nous procédons ensuite à un traitement complémentaire en vue de vérifier la forme de fixation des cations; dans ce but, les humates de calcium sont soumis à l'action d'une solution chlorhydrique (pH 1) et un lavage par HCl N/10. Après centrifugation, le surnageant permet de doser la fraction du calcium libérée.

b. Électrophorèse et analyse de l'électrophorégramme. — Les acides humiques sont dissous dans 2 ml de solution d'hydroxyde de sodium. Après dissolution complète et sur une quantité aliquote, on mesure la fraction de calcium fixée par voie chimique (Beckman D. U.) et par un comptage en scintillation. Ces mêmes solutions permettent d'effectuer une électrophorèse suivant les normes préconisées par Duchaufour et Jacquin (1). Le passage au photodensitomètre de l'électrophorégramme indique une fraction fixe ou peu mobile (acides humiques gris), une fraction mobile (acides humiques bruns) et une fraction intermédiaire. On découpe l'électrophorégramme, en fonction de ces trois fractions, puis on soumet chaque bande à la calcination : le résidu repris par une solution chlorhydrique nous permet d'effectuer un comptage en scintillation en même temps qu'un dosage spectrophotométrique. Notons que pour les déterminations par voie électronique le comptage direct des fractions d'électrophorégramme donne des résultats identiques à ceux obtenus à partir de la solution après calcination.

Afin de pouvoir déterminer la quantité de calcium par rapport au carbone des acides humiques, on dose celui-ci sur la solution initiale et sur les différentes fractions (méthode sulfochromique). Nous avons également vérifié l'absence de calcium dans la solution initiale après dialyse.

2. Résultats globaux. — Nous avons utilisé pour ce travail des solutions d'acides humiques dialysées provenant de deux sols opposés par leur processus d'évolution : A_0 d'un podzol humoferrugineux et A_1 d'un hydromull calcique. Les teneurs en milligrammes de carbone par millilitre de solution dialysée étaient respectivement de 1,69 pour A_1 et 1,32 pour A_0.

Après addition de 10 mg de calcium à 5 ml de solution d'acides humiques, on retrouve dans le surnageant un excès de calcium. Celui-ci, dosé par une double détermination (Beckmann et scintillateur) nous permet de calculer la fraction du calcium retenu par la matière organique.

Nous constatons que les acides humiques de l'hydromull calcique contiennent 2,70 mg de calcium et seulement 1,70 mg pour les acides humiques du mor. Après lavage des humates par l'acide chlorhydrique, la quantité de calcium diminue de 2,70 à 0,678 mg dans le cas des humates A_1 et de 1,70 à 0,203 mg dans le cas des humates A_0. Le calcium résistant à un lavage à HCl semble indiquer une liaison étroite entre matière organique et matière minérale. Cette fraction correspondrait sensiblement à une valeur de 0,08 mg de calcium par milligramme de carbone des acides humiques de l'hydromull calcique et seulement 0,03 mg avec les acides humiques du podzol, soit un rapport de 2,66.

3. Résultats après fractionnement électrophorétique. — Il nous a paru essentiel de déterminer la quantité de calcium fixée en fonction du degré de polymérisation des acides humiques. Les quantités de calcium, présentes dans chaque fraction des électrophorégrammes, sont indiquées, soit en calcium total, soit en calcium par milligramme de carbone, dans le tableau ci-dessous :

		Acides humiques gris.		Acides humiques intermédiaires.		Acides humiques bruns.	
	Calcium total des acides humiques.	Calcium total.	Calcium par mg de carbone.	Calcium total.	Calcium par mg de carbone.	Calcium total.	Calcium par mg de carbone.
A_1.....	0,677	0,522	0,183	0,117	0,036	0,037	0,018
A_0.....	0,202	0,063	0,159	0,089	0,030	0,050	0,013

4. Discussion. — On peut admettre que la quantité de calcium éliminée par lessivage chlorhydrique correspond à une forme de calcium absorbée labile. La fraction résistante à HCl paraît correspondre à une forme fixée. Tout récemment, Randhawa et Broadbent [2] indiquent que le zinc et également le calcium, peuvent former des complexes stables avec les acides humiques. Nous avons nous-mêmes constaté, malgré la précipitation des acides humiques par HCl, la persistance d'une quantité de calcium échan-

geable par une solution d'acétate d'ammonium à pH 7. Des travaux sont en cours afin de déterminer avec plus de précision les divers degrés de complexation entre composés humiques et les ions calcium. Néanmoins, cette possibilité d'une fixation des ions Ca^{++}, d'une façon échangeable ou non, revêt certainement une influence non négligeable dans l'évolution et le comportement des acides humiques.

Aussi la détermination des quantités de calcium fixées en fonction de la nature des composés humiques nous a paru un point essentiel. La comparaison des quantités de calcium présentes dans les acides humiques gris et dans les acides humiques bruns montre indiscutablement une prédominance dans les premiers; pour un même poids de carbone, on retrouve 10 à 12 fois plus de calcium dans les acides humiques gris que dans les acides humiques bruns et ceci quelle que soit la nature de l'humus (mor ou hydromull). Le rapport n'est plus que de 5 entre les acides humiques gris et les acides humiques intermédiaires. Une série de fractionnements complémentaires nous confirme que le pouvoir de fixation décroît suivant le degré de polymérisation. La quantité de calcium fixée par les acides humiques apparaît être liée à leurs caractéristiques physico-chimiques : 0,183 mg par milligramme de carbone pour les acides humiques polymérisés (hydromull) et 0,158 mg par milligramme de carbone pour la même fraction mais issue d'un A_0 de podzol. Par contre, avec les acides humiques bruns, la quantité de calcium fixée est beaucoup plus faible et s'échelonne entre 0,012 et 0,018 mg par milligramme de carbone. Cependant, comme les acides humiques gris sont beaucoup plus abondants dans l'hydromull, il résulte au total une fixation de calcium beaucoup plus élevée pour cet humus que dans le cas opposé d'un mor riche en acides humiques bruns.

En conclusion, la quantité de calcium fixée par les acides humiques paraît être liée à la nature propre de ces composés et augmenterait en fonction de leur degré de polymérisation; rappelons que la même conclusion avait pu être formulée pour la complexation du fer (Duchaufour) ([2]).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) Ph. Duchaufour et F. Jacquin, *Ann. Agron.*, 14, n° 6, 1963, p. 885-918.

(2) Ph. Duchaufour, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2657.

(3) N. S. Randhawa et F. E. Broadbent, *Soil Sc.*, 99, 1965, p. 295-301.

(*C. N. R. S., Pédologie, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SÉISMOLOGIE. — *Variations d'épaisseur de la croûte terrestre dans le Centre et le Nord-Est de la France.* Note (*) de M. **Guy Perrier**, présentée par M. Jean Coulomb.

On observe un amincissement important de la croûte terrestre sous la bordure orientale du Massif Central.

Cinq profils de réfraction réalisés à partir de tirs en carrières nous permettent de définir des profondeurs différentes de la discontinuité de Mohorovičić dans le Cher, la région de Chaumont (Haute-Marne), l'Est de la Limagne, les monts du Beaujolais et le Sud du Morvan (*fig.* 1) :

1. Profils C et E à partir de Corbigny (Nièvre);
2. Profil D (inverse de E) à partir de Pagny-sur-Meuse (Meuse);
3. Profils F et F′ à partir de Bransat (Allier);
4. Profil G à partir de Sainte-Foy-l'Argentière (Rhône).

Les ondes longitudinales P et les ondes transversales S correspondantes ont été enregistrées. Ici, nous considérons uniquement les ondes P et nous établissons les profondeurs dans le cas simple d'une croûte homogène de vitesse constante surmontée d'une couche superficielle ou sédimentaire de faible épaisseur. Vu l'hypothèse simple choisie, les profondeurs absolues ainsi calculées ne sont qu'approximatives. Néanmoins, les importantes différences d'épaisseur de la croûte terrestre, observées dans ces diverses régions, restent significatives.

Le tableau I donne les vitesses apparentes ainsi que l'ordonnée à l'origine, calculée en supposant l'hodochrone rectiligne, des ondes P_g propagées sous la couche superficielle ou sédimentaire et des ondes P_n propagées sous la discontinuité de Mohorovičić. Ces dernières ont été enregistrées, soit en première arrivée à grande distance ($\Delta > 130$ km), soit sous forme d'ondes de grande amplitude au voisinage, mais au-delà de la distance critique ($70 < \Delta < 130$ km).

Tableau I.

Profil.	Vitesse apparente P_g (km/s).	Ordonnée à l'origine (s).	Vitesse apparente P_n (km/s).	Ordonnée à l'origine (s).
C	5,88	0,38	7,8 ± 0,1	6,31
D	6,13	1,40	8,3 ± 0,2	7,02
E	5,82	0,10	7,92 ± 0,05	6,02
F	6,08	0,57	7,91 ± 0,04	5,46
G	6,08	0,24	7,90 ± 0,04	4,08

D'un profil presque inverse du profil F réalisé en 1962 à partir de Vorey (Haute-Loire) ([1]) et donnant comme vitesses apparentes, pour les ondes P_g et P_n, respectivement 5,94 et 7,81 km/s, nous pouvons déduire les vitesses

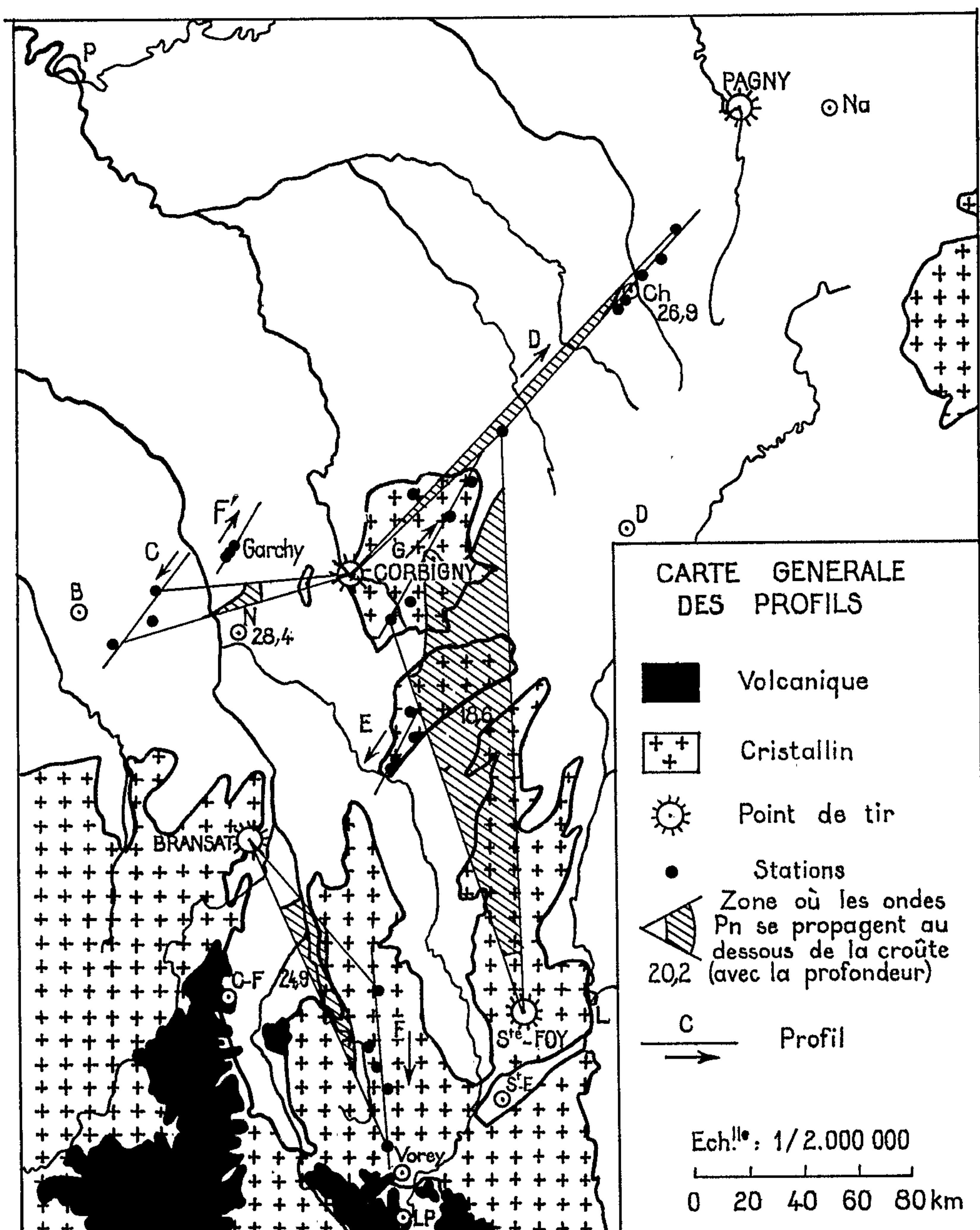


Fig. 1.

vraies que nous admettrons, faute d'autres profils inverses, pour les profils C, F et G :

$$V(P_g) = 6,01 \text{ km/s}, \qquad V(P_n) = 7,86 \text{ km/s}.$$

Pour les profils inverses D et E, nous adopterons les vitesses vraies :

$$V(P_g) = 5,97 \text{ km/s}, \qquad V(P_n) = 8,12 \text{ km/s}.$$

La figure 2 exprime, en fonction de la distance Δ, le temps réduit $T - \Delta/8$ de la phase P_n enregistrée sur les divers profils (seules les phases

nettes ont été utilisées; on retrouvera les stations correspondantes sur la carte générale). Elle montre immédiatement les inégalités d'épaisseur de la croûte terrestre.

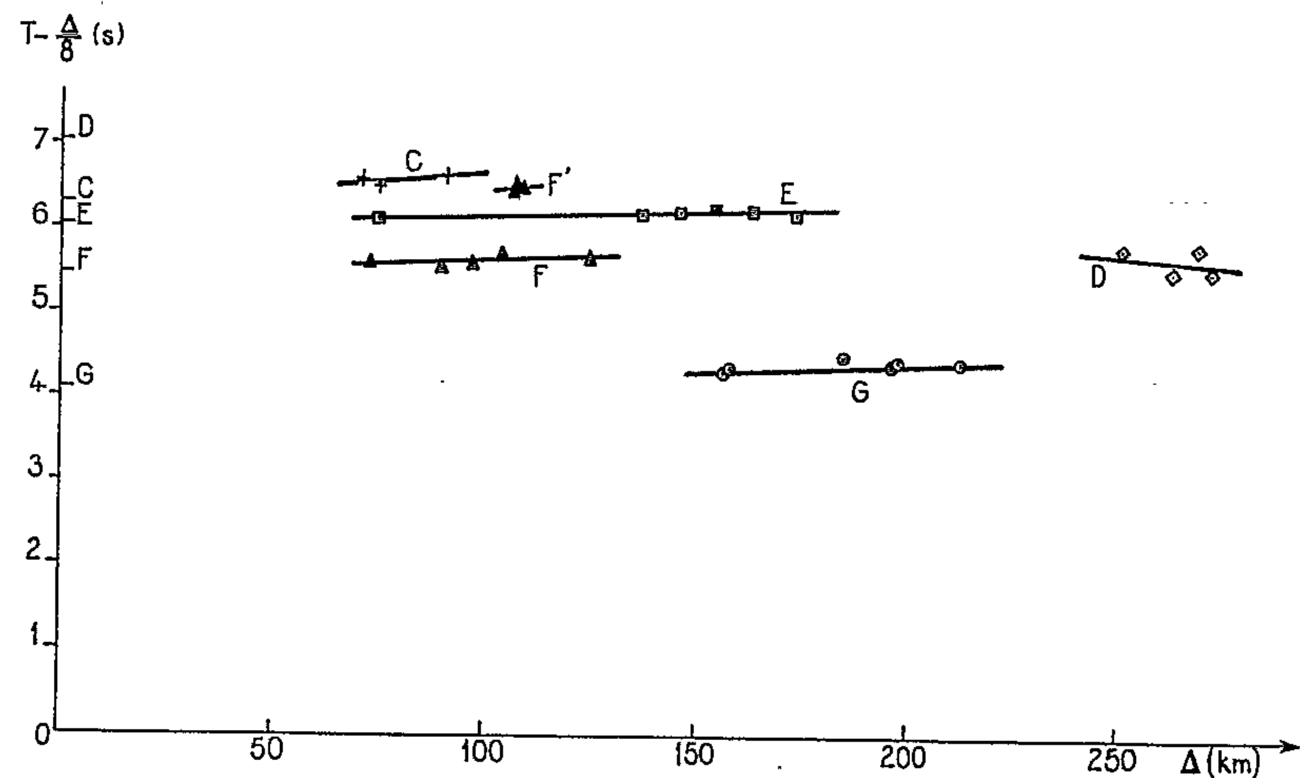


Fig. 2.

Le tableau II indique, pour chaque région intéressée, la profondeur moyenne de la discontinuité de Mohorovičić, la distance critique Δ_c ainsi que la pente calculée à partir des vitesses apparentes (cette pente est comptée positivement si la surface est ascendante du point de tir vers les stations). La vitesse des ondes P dans la couche superficielle ou sédimentaire a été prise, respectivement, égale à 5,3 et 3,5 km/s.

TABLEAU II.

Profil.	Région.	Profondeur moyenne (km).	Δ_c (km).	Pente.
C..................	Cher	28,4	67	0
D-E................	Chaumont	26,9	57	—0,004
F..................	Est de la Limagne	24,9	59	0
G..................	Beaujolais et Sud du Morvan	18,6	44	0

Remarques. — 1° *Profil* G : Ce profil étant légèrement en éventail, une pente allant du point de tir vers les stations modifierait l'épaisseur de la croûte, comme le montre le tableau III, où l'on voit également l'influence de la valeur admise pour la vitesse vraie.

TABLEAU III.

Pente sud-nord.	Vitesse vraie (km/s).	Épaisseur près du point de tir (km).	Épaisseur au milieu du profil G (km).
0.....................	7,86	18,6	18,6
—0,04.................	7,86	15,8	22,5
0.....................	8,15	19,3	22,7
—0,04.................	8,15	17,8	24,5

2° *Profil* C : Un profil inverse réalisé à courtes distances par MM. Baltenberger et Recq (publication prochaine) à partir de Beffes (Cher) donne 5,87 km/s comme vitesse vraie pour l'onde P_g propagée sous le toit du socle. Dans cette hypothèse, l'épaisseur de la croûte serait égale à 27 km. Pour que les résultats restent comparables, nous avons préféré garder 6,01 km/s comme vitesse des ondes P dans la croûte.

3° *Profil* F' : Il comporte seulement trois stations rapprochées, près de Garchy (Nièvre), ce qui rend difficile une détermination précise de la vitesse apparente. Dans l'hypothèse d'un modèle théorique présentant une pente conforme aux résultats des profils C et F, les durées de propagation sur F' conduiraient, pour C et F, à des épaisseurs supérieures de 2 km à celles du tableau II.

4° *Profil* E : Nous avons supposé que l'onde réfractée à la base de la croûte ne subissait pas l'influence de la forte dénivellation ou de la « marche d'escalier » qu'on peut supposer à la bordure orientale du Morvan. Le profil D ne nous a pas permis de préciser ce point, les observations des P_n présentant, quand elles existent, une très forte dispersion due, sans doute, au brusque changement de structure près du Morvan.

De plus, la faible valeur des profondeurs trouvées peut expliquer que la vitesse des ondes P_n soit inférieure à celle qu'on trouve généralement.

Le résultat le plus important est la faible épaisseur de la croûte dans le Sud du Morvan et dans les monts du Beaujolais. Il peut expliquer, en partie, l'avance de 2 s des ondes P déjà constatée pour trois stations situées précisément dans ces régions (²).

Les enregistrements ont été obtenus, en collaboration, par l'Institut de Physique du Globe de Paris (Mlle Orofino, MM. Choudhury, Guyot, Perrier, Recq, Roussel, Ruegg), le Centre d'Études Géophysiques de Garchy (M. Baltenberger), l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (M. Aubrat), le Centre d'Études nucléaires de Cadarache (MM. Puntous et Rémy), le Service Hydrographique de la Marine (M. Dewez), les Terres Australes et Antarctiques Françaises (M. Souriau), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (Mlle Ardillon), le Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(¹) J. F. TROTEL, *Étude d'un profil de sismique réfraction dans le Massif Central* (*Thèse de 3e cycle*, 1964).

(²) M. CHOUDHURY et J. P. ROTHE, *Ann. Géophys.*, 21, fasc. 2, 1965 (sous presse).

(*Institut de Physique du Globe,
191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

SYSTÉMATIQUE. — *Contribution à la cytotaxinomie et à la cytogéographie des marguerites d'Europe :* Chrysanthemum Leucanthemum *L. et taxa voisins.* Note (*) de MM. **Claude Favarger** et **Maurice Villard**, transmise par M. Louis Emberger.

A la suite de leurs travaux antérieurs (C. F.), et sur la base d'une centaine de comptages chromosomiques nouveaux, les auteurs précisent la distribution géographique des « races chromosomiques » de *Chrysanthemum Leucanthemum* L. en Suisse et dans les pays voisins. Des hybrides expérimentaux ont été obtenus entre *Ch. Leucanthemum* et *Ch. atratum*. Une race décaploïde est signalée pour la première fois.

Trois races diploïdes de *Chrysanthemum Leucanthemum* ont été observées jusqu'ici en Suisse entre lesquelles il y a des formes de passage. Elles correspondent respectivement aux var. *autumnale* et *lobatum* de Briquet et Cavillier et à la var. *alpicolum* de Gremli. Ces variétés sont à subordonner au *Chrysanthemum Leucanthemum* L. *sensu stricto*.

La var. *lobatum* se rencontre parfois dans la même prairie que le *C. ircutianum* tétraploïde, mais sa floraison est d'environ 10-20 jours plus précoce.

Il se confirme que la « race » tétraploïde : *Chrysanthemum ircutianum* croît en Suisse dans les prairies de fauche (*Arrhenateretum, Trisetetum flavescentis*), d'où elle se répand facilement dans les stations perturbées ou nouvellement créées par l'homme (bords de chemins forestiers, par exemple).

Dans le Tyrol, les Pyrénées et les Vosges, le *C. ircutianum* peut croître aussi dans les stations naturelles, où, en Suisse, on s'attendrait à trouver l'hexaploïde. Nous expliquons ce comportement par un facteur de concurrence. Lorsque la « race » hexaploïde existe dans un territoire donné, elle semble exclure de ses stations (pentes rocheuses, prairies alpines, éboulis) les marguerites tétraploïdes.

Deux races hexaploïdes ont été observées jusqu'ici en Europe, à savoir les *C. montanum* Allioni et *C. pallens* Gay. Ces deux taxa sont distincts, mais offrent des points de ressemblance.

La « race » octoploïde est le *C. heterophyllum* Willd., qui est un taxon très bien caractérisé par sa distribution géographique (flanc méridional des Alpes, des Alpes maritimes aux Karawanken), par son écologie : prairies mésophiles de l'étape montagnard et pelouses alpines sur calcaire (*Mesobrometum* → *Seslerio-Sempervirentetum*) et par sa morphologie. Ce taxon mérite de reprendre le rang d'espèce. Dans la région insubrienne, il paraît remplacer totalement le taxon hexaploïde (*C. montanum* Allioni).

Nous avons trouvé une race décaploïde nouvelle, correspondant plus ou moins au *Leucanthemum vulgare* Lamk. ssp. *glaucophyllum* Briq. et Cav.. Elle paraît localisée en Ligurie et va jusqu'aux Alpes maritimes françaises.

Le *Chrysanthemum maximum* Ram. des Pyrénées s'est révélé dodécaploïde : $2n = 108$ ($\pm$ 2).

La méiose des tétraploïdes offre assez régulièrement 1 à 2 (jusqu'à 3) tétravalents par cellule mère.

Nos recherches confirment la présence de chromosomes B chez les tétra-hexa- et octoploïdes, alors qu'ils manquent aux diploïdes. La fréquence de ces organites dans les diverses races correspond à peu près à celle observée déjà par Favarger (1963).

Chez *C. atratum* Jacq. (spec. coll.), nous n'avons observé jusqu'ici de chromosomes B que chez *C. liburnicum* Horvatič var. *quarnericum* (hexaploïde).

Les nombres chromosomiques des *Leucanthemum graminifolium* Lamk. ($2n = 18$) et *liburnicum* Horvatič var. *quarnericum* ($2n = 72$), ainsi que du *Chrysanthemum monspeliense* L. ($2n = 36$) sont rapportés ici pour la première fois. Ceux du *C. pallens* Gay ($2n = 54$) et du *Leucanthemum Burnatii* Briq. et Cav. ($2n = 18$), sont confirmés.

Dans *C. atratum* Jacq. toutes les populations des Alpes de Suisse sont diploïdes, alors que celles des Alpes maritimes (ssp. *ceratophylloides*) sont hexaploïdes, et de même une population croissant au Wiener Schneeberg. Dans cette dernière, le pappus peut manquer sur les akènes du disque, et nous pensons qu'une introgression entre *C. Leucanthemum* et *C. atratum* n'est nullement exclue.

Dans les hybrides expérimentaux réalisés par l'un des auteurs (M. V.) : *C. Leucanthemum* diploïde × *C. atratum* diploïde et *C. Leucanthemum* tétraploïde × *C. atratum* hexaploïde, les fleurs périphériques ont un pappus bien développé, alors que celui-ci manque aux fleurs du disque. Les hybrides du premier type sont stériles, bien qu'à la méiose ils offrent neuf bivalents; ceux du deuxième type, malgré leur nombre chromosomique pentaploïde, montrent un certain degré de fertilité. La répartition du pappus se présente comme chez les hybrides diploïdes. Il semble qu'entre les génomes des *C. atratum* et *C. Leucanthemum*, il y ait une certaine parenté.

Les problèmes de nomenclature qui se posent à propos de ces divers taxa seront examinés ultérieurement ; la nomenclature adoptée ici a donc un caractère provisoire.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) L. Baksay, *Ann. Hist. Nat. Mus. Nat. hungar*, 8, 1957, p. 155-168.

(2) T. W. Böcher et K. Larsen, *Watsonia*, 4, 1957, p. 11-16.

(3) J. Briquet et F. Cavillier, *in* E. Burnat, *Flore des Alpes maritimes*, 6, 1916, p. 71-135.

(4) R. Carbiener, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4967.

(5) G. J. Dowrick, *Hered*, 6, 1952, p. 365-375.

(6) C. Favarger, *Bull. Soc. bot. Suisse*, 69, 1959, p. 26-46.

(7) C. Favarger, *Bull. Soc. neuch. Sci. nat.*, 86, 1963, p. 101-106.

(8) S. Horvatič, *Acta bot. Inst. Zagreb.*, 10, 1935, p. 61-100.

(9) M. Skalinska et coll., *Acta Soc. bot. Polon.*, 30, 1961, p. 463-489.

(10) M. Skalinska et coll., *Ibid.*, 33, 1964, p. 45-76.

(*Institut de botanique de Neuchâtel, Suisse.*)

ALGOLOGIE. — *Influence de l'origine géographique sur les cycles évolutifs dans les Chlorophycées marines du genre* Acrosiphonia. Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Aux deux confins extrêmes de l'aire de répartition géographique de l'*A. spinescens* (Kütz.) Kjellm. (= *A. albescens* Kjellm.) dans l'Atlantique Nord, le cycle fondamental est identique. L'influence géographique porte sur la différenciation sexuelle des gamètes, plus définie dans la population nordique que dans la population méridionale.

Les cycles de développement des Algues marines présentent souvent des variations considérables selon la situation géographique ([1]). Des études comparées des cycles évolutifs dans des populations d'origine géographiquement différente offrent donc un intérêt particulier.

Dans la famille des *Acrosiphoniacées*, des études récentes consacrées à la reproduction de l'*A. arcta* (Dillw.) J. Ag. d'Héligoland ([2]) ont montré, pour cette espèce, un cycle incomplet par rapport à celui établi précédemment [([3]), ([4])] pour la même espèce (sous le nom d'*A. spinescens*) vivant sur les côtes bretonnes, limite méridionale de la répartition de l'espèce en Atlantique Nord.

A titre comparatif, le cycle de l'*A. albescens* Kjellm. des côtes de l'Islande, qui ne semble pas spécifiquement différent de l'*A. spinescens* et de l'*A. arcta*, a fait l'objet d'études en raison de sa situation géographique intéressante correspondant à peu près à la limite septentrionale de l'aire de répartition de ces Algues dans l'Atlantique Nord.

L'espèce islandaise offre les mêmes caractéristiques morphologiques et cytologiques que l'espèce française, en particulier, un thalle filamenteux muni de rameaux pointus et enroulés, constitué de cellules plurinucléées, renfermant, chacune, un plaste unique plus ou moins perforé à nombreux pyrénoïdes de structure polypyramidale. De même, le cloisonnement transversal des filaments s'effectue par le jeu de migration nucléaire décrit chez ces Algues. Extrêmement commune, l'espèce islandaise se rencontre à l'état fertile pendant tout l'été, à marée basse, soit en épiphyte sur d'autres Algues, notamment le *Gigartina stellata*, soit sur les rochers, dans des stations battues. Du matériel fut récolté à deux reprises aux environs de Reykjavik, le 19 septembre 1963 et le 4 juin 1965, puis cultivé à Paris dans les mêmes conditions que l'*A. spinescens*.

Après quelques jours au laboratoire les Algues sont devenues fertiles. De nombreux gamétocystes, situés isolément ou quelques-uns en série dans la moitié inférieure du thalle, libèrent, par un pore latéral muni de clapet semi-circulaire, des gamètes de taille inégale. La dimension et la structure de ces gamètes sont celles observées chez l'*A. spinescens*. Après un certain temps de nage, les gamètes copulent activement entre eux par iso- ou anisogamie pour former des planozygotes à quatre flagelles, deux

pyrénoïdes et deux stigmas, très apparents. Des gamètes issus d'un seul rameau isolé en goutte pendante et portant plusieurs gamétocystes copulent ensemble. Par contre, des gamètes provenant d'un seul gamétocyste isolé dans un rameau en goutte pendante ne semblent pas copuler. L'espèce islandaise apparaît donc *monoïque*, comme l'espèce française, et chaque gamétocyste semble fondamentalement *unisexué*, comme c'est sûrement le cas de l'espèce française selon des observations récentes. Comme l'émission des gamètes n'est pas simultanée pour tous les gamétocystes du thalle, la proportion des deux sexes dans un lot d'émission peut être variable. Cela explique sans doute l'intensité plus ou moins grande des copulations, souvent observée chez ces Algues.

En culture, les gamètes restants dégénèrent. Au cours de la première étude, effectuée à la fin de la période de végétation, (octobre 1963), tous les éléments copulants se sont développés selon le mode codioloïde très caractéristique chez ces Algues. Un lot renfermant ainsi un grand nombre de zygotes d'origine rigoureusement unialgale, obtenu en goutte pendante, puis cultivé en boîte de Pétri sur lamelle, a livré des *individus codioloïdes qui ont sporulé après cinq mois de culture au laboratoire*. Cette sporulation s'est opérée *simultanément* pour tous les individus, sans que les conditions extérieures soient changées, sauf celles dues au renouvellement du milieu de culture. Les zoïdes libérés, après avoir accru simplement leur volume, ont engendré directement, comme les zoospores quadriflagellées du *Codiolum petrocelidis* de Roscoff, des plantules filamenteuses d'*Acrosiphonia*, formées de cellules plurinucléées. Lors de la deuxième étude, faite au début de la période de végétation (début de juin 1965), les éléments copulants, très abondants, se sont aussi développés en produisant des zygotes codioloïdes. Dans un seul lot de culture il existe, à présent, quelques individus cloisonnés qui visiblement évoluent vers des plantes filamenteuses de façon analogue à celle des plantes micto-haploïdes issues de caryogamie supprimée de l'espèce française ([5]). De nouvelles cultures entreprises avec des zygotes codioloïdes de l'*A. spinescens* ont maintenant permis d'obtenir dans un même laps de temps des individus fertiles dont les zoïdes ont produit, comme ceux de l'espèce islandaise, des plantes filamenteuses de l'*Acrosiphonia*, ce qui confirme les résultats obtenus antérieurement par la méthode combinée qui consistait à étudier séparément les deux tronçons du cycle. Actuellement après environ 20 mois de culture pour l'espèce islandaise et 12 mois pour l'espèce française, les plantes ainsi obtenues n'ont, cependant, pas fructifié au laboratoire.

Discussion. — Ces résultats montrent donc que le cycle fondamental de l'espèce islandaise est bien digénétique et hétéromorphe comme celui de l'espèce française, caractérisé par l'existence d'un sporophyte codioloïde. De ce point de vue les deux populations se comportent de façon identique dans les deux régions extrêmes de l'aire de répartition géographique de l'espèce en Atlantique Nord.

Quant à la reproduction accessoire, marquée par le développement micto-haploïde, fréquemment observée chez l'espèce française, elle a été absente ou très rare chez l'espèce islandaise au cours de deux études effectuées à deux époques différentes. Dans les cas observés, les gamètes ont eu nettement tendance à fusionner normalement pour former de vrais zygotes qui se développent en sporophytes codioloïdes. Il apparaît donc que la sexualité est beaucoup moins fluctuante dans la population nordique que dans la population méridionale où la défaillance caryogamique est frappante. Le cycle de l'espèce semble avoir été l'objet d'une évolution régressive se manifestant par la dégradation de la sexualité. Est-ce que cette tendance a pu conduire à la perte définitive de la sexualité et à la rupture totale du cycle digénétique primitif ? D'après les résultats, obtenus dans la mer du Nord, à Héligoland, il est permis de penser que cela n'est pas impossible. En effet, les sporophytes codioloïdes correspondants n'y ont pas été trouvés, et tous les éléments copulants ne produisent que des plantes filamenteuses. On ignore toutefois si ces plantes sont issues d'éléments où la fusion des noyaux des gamètes n'a pas eu lieu, l'étude caryologique n'ayant pas été faite. De même, on ne connaît pas le nombre chromosomique dans les générations successives obtenues. Mais l'analogie avec les plantes micto-haploïdes de l'espèce française laisse supposer une origine pseudogamique. S'il en est ainsi, il est certain que le cycle de la population héligolandaise est rompu, réduit à son tronçon gamétophytique qui ne produit que des gamètes sexuellement dégradés, incapables de mener au bout la caryogamie, et, par conséquent, la formation de sporophytes codioloïdes. Par contre, l'interprétation de Kornmann relative à l'existence d'un cycle isomorphe ne peut pas être admise tant que les preuves caryologiques n'ont pas été apportées, et il est encore plus douteux d'appliquer ce critère pour définir le genre *Acrosiphonia* tout entier. En revanche, tous les résultats actuellement acquis sur la reproduction de ces Algues conduisent à admettre un cycle digénétique et hétéromorphe dans ce genre. Outre l'*A. spinescens* de Roscoff, et son homologue islandais, l'*A. albescens*, c'est le cas de l'*A. coalita* de Californie ([6]) et de l'*A. incurva* Kjellm. (= *A. centralis* Kjellm. ?) de l'Islande ([7]). Des études, en cours, sur le cycle de l'*A. penicilliformis* (Fosl.) Kjellm. [= *A. sonderi* (Kütz.) Kornm.] de l'Islande laissent aussi croire à un tel cycle, car des zygotes, obtenus vers la fin de la période de végétation, après la multiplication de l'espèce par zoïdes biflagellés, ne dépassent pas, en culture, le stade unicellulaire.

Conclusion. — L'étude comparée du cycle dans deux populations géographiquement différentes, nordique et méridionale, a ainsi montré que le cycle fondamental est analogue dans les deux régions, marqué par l'alternance de générations entre gamétophytes filamenteux et sporophytes codioloïdes. Mais, dans la population méridionale il existe une tendance

nette à un développement micto-haploïde, dû à l'inaptitude des noyaux des gamètes à fusionner normalement. Ce phénomène apparaît insignifiant dans la population nordique. Ces résultats posent le problème de l'évolution régressive de la sexualité chez ces organismes, évolution qui semble avoir conduit à la rupture du cycle dans d'autres régions.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. Feldmann, *Ann. Biol.*, 33, 1957, p. 49-56.

(2) P. Kornmann, *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, 11, 1964, p. 110-117.

(3) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 835.

(4) S. Jónsson, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 25-230.

(5) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6207.

(6) K. C. Fan, *Bull. Torrey Bot. Club*, 89, 1962, p. 219-242.

(7) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2145.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

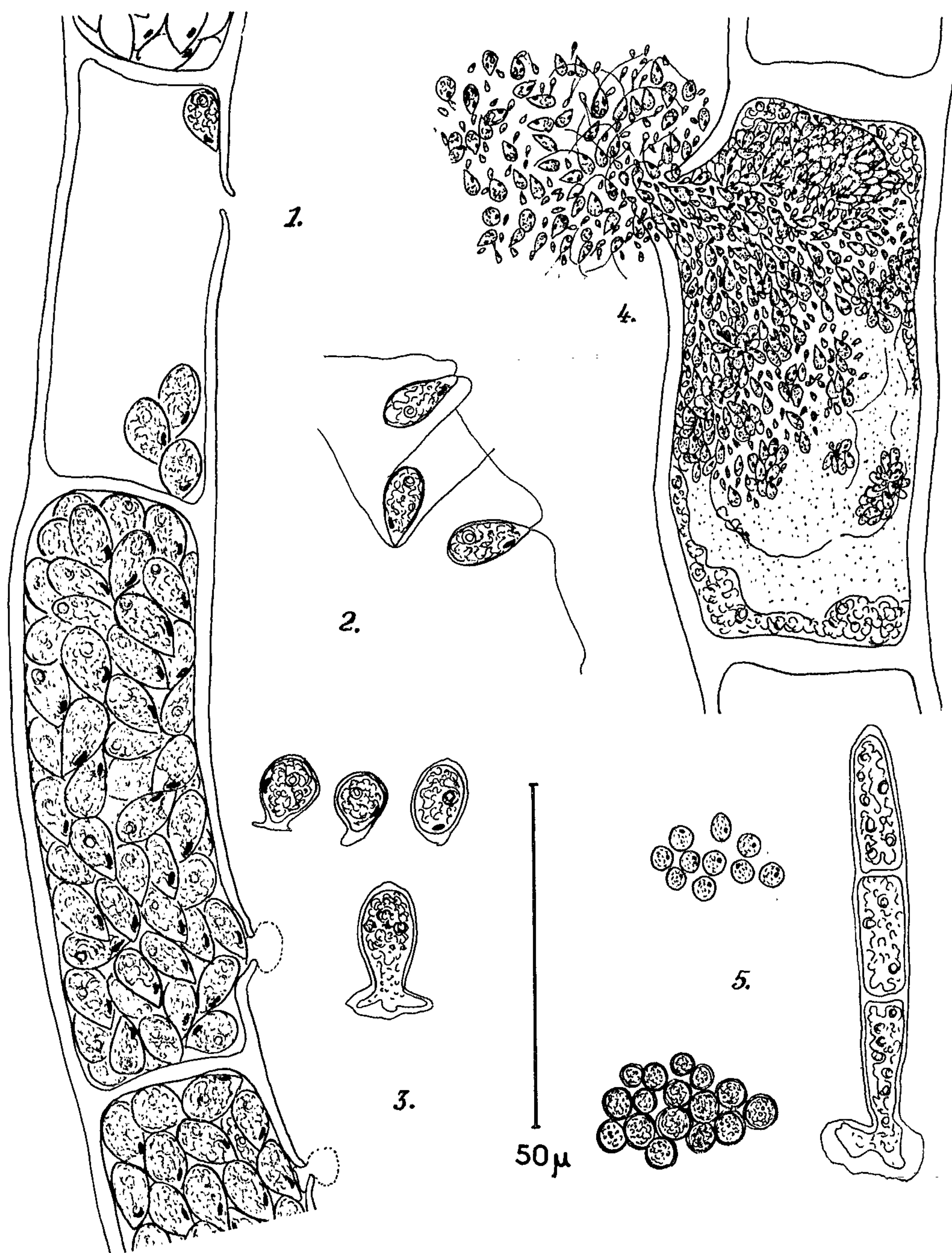
ALGOLOGIE. — *Sur le cycle de reproduction d'une Cladophoracée marine de la région de Roscoff :* Lola implexa (*Harvey*). Note (*) de M[lle] **Yvette Perrot**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Lola implexa* est, à Roscoff, une Cladophoracée annuelle dont le cycle ne présente pas l'alternance entre une génération diploïde et une génération haploïde, habituelle chez les autres Cladophoracées. L'algue récoltée aux différents moments de son existence est diploïde, la phase haploïde est réduite aux seuls gamètes, biflagellés et nettement anisogames. Les individus diploïdes sont de plus capables de se reproduire identiquement à eux-mêmes par des zoïdes biflagellés fonctionnant comme spores directes. Le cycle de développement semble monogénétique diplophasique.

Cette espèce, de position systématique incertaine, avait été classée par G. Hamel ([1]) dans le genre *Lola*, en raison de caractères uniquement morphologiques, sans qu'aient été observés ses modes de reproduction. Au cours de recherches effectuées à Roscoff sur quelques Cladophoracées marines, nous avons pu observer ceux-ci et ils montrent qu'il y a bien lieu de classer cette algue dans le genre *Lola* A. et G. Hamel ([2]) caractérisé essentiellement par son anisogamie très nette.

Au cours de l'année 1964, *Lola implexa*, apparue à la fin de l'hiver sur les côtes battues du littoral breton, a montré deux périodes de reproduction asexuée par zoïdes biflagellés et une reproduction sexuée par petits gamètes anisogames. Dans tous les thalles étudiés, les examens caryologiques ont montré des noyaux possédant environ 20 chromosomes.

La première période de *reproduction asexuée* est printanière; elle se situe en mai et juin. De nombreux articles végétatifs s'allongent, s'arrondissent, acquièrent un appareil de déhiscence et se transforment en sporocystes dans lesquels s'observe une intense multiplication nucléaire, sans qu'on puisse constater aucun phénomène méiotique. Il y a ensuite fragmentation du contenu cellulaire en autant de zoïdes (zoospores directes) qu'il y a finalement de noyaux. Les zoïdes, émis en très grand nombre, sont biflagellés, ovoïdes et mesurent de 10 à 15 μ de long sur 4 à 6 μ de large. Chacun possède dans sa partie postérieure un plaste pariétal bien vert, pourvu d'un ou deux pyrénoïdes; latéralement, la partie antérieure de ce plaste porte un gros stigma rouge, allongé, souvent réniforme. Les deux flagelles, insérés sur une papille au sommet du zoïde, sont plus longs que celui-ci. Une fois libérés, les zoïdes manifestent un phototactisme positif très net. Ils nagent un certain temps, puis se fixent par leur papille antérieure en effectuant de nombreux mouvements sur place. Ensuite, ils perdent leurs flagelles et s'immobilisent; leur papille se déve-



1. Portion d'un filament, dont certains articles se sont transformés en sporocystes.

2. Zoospores biflagellées, après leur émission.

3. Germination de ces zoospores.

4. Gamétocyste et émission des gamètes anisogames.

5. Fixation des zygotes et germination.

loppe en un petit disque de fixation et ils engendrent chacun directement un nouveau thalle, identique à celui dont ils proviennent, avec le même nombre chromosomique.

La seconde période de *reproduction asexuée*, au contraire automnale, a été observée à la fin de septembre 1964. Il y a eu alors une nouvelle formation de sporocystes, émettant des zoïdes biflagellés identiques à ceux du printemps. Ces sporocystes étaient toutefois moins nombreux qu'en mai-juin, le *Lola implexa* étant déjà moins abondant sur le littoral. Ces derniers zoïdes ont manifesté en culture, dans les mêmes conditions, un développement plus lent que les spores du printemps. Les embryospores n'ont formé leur première cloison qu'au bout de six à huit semaines, au lieu de trois semaines en juin.

Les individus diploïdes de *Lola implexa* sont donc capables de se reproduire identiques à eux-mêmes par zoospores directes biflagellées.

La *reproduction sexuée* a été observée en octobre 1964 sur les derniers individus de *Lola implexa* encore vivants. Ces individus ont produit des gamétocystes, qui ont émis en très grand nombre de petits gamètes, de deux tailles nettement différentes, copulant entre eux par anisogamie.

Les gamètes femelles, bien visibles, mesurent 3 à 5 μ de long sur 2 à 3 μ de large. Ils possèdent un plaste bien coloré, placé dans la partie postérieure, un stigma rouge antérieur relativement gros et deux flagelles très fins, assez longs.

Les gamètes mâles sont extrêmement petits; ils ne sont visibles que grâce à leur stigma rouge et à l'agitation qu'ils manifestent, dès leur émission, autour des gamètes femelles, qui les attirent fortement. Ils ne mesurent guère plus de 1,5 à 2 μ de long sur 0,5 à 2 μ de large. Ils sont pratiquement incolores et seul leur stigma rouge indique la présence probable d'un appareil plastidial. On peut deviner la présence de deux petits flagelles très fins, dressés sur le pôle antérieur, grâce à leurs battements pendant la nage. Il y a toujours autour de chaque gamète femelle une grande quantité de petits zoïdes mâles qui cherchent à copuler en se fixant aussi bien sur les flagelles que sur le corps cellulaire du gamète femelle. A cause de la très petite taille des gamètes mâles, il n'est pas possible de préciser si la copulation se fait par accolement antérieur ou latéral des deux gamètes. On observe seulement qu'au bout d'un certain temps les gamètes femelles fécondés sont pourvus de deux stigmas, s'arrondissent, effectuent de nombreux mouvements tourbillonnants, puis s'immobilisent. Ensuite, un grand nombre des zygotes observés ont péri; les autres ont germé; leur germination a été très lente (d'octobre à fin décembre). Elle a produit des plantules identiques à celles qu'engendrent les spores directes, possédant dans leurs noyaux également 20 chromosomes environ.

D'après nos observations, il semble donc que le *Lola implexa* soit une Cladophoracée présentant à Roscoff un cycle monogénétique diplophasique et non digénétique haplodiplophasique isomorphe comme celui de la plupart des Cladophorales, et qu'à ce cycle s'ajoute une reproduction asexuée par zoospores directes.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) G. Hamel, *Rev. Algol.*, 5, 1930, p. 1654; 6, 1931, p. 9-73.

(2) A. et G. Hamel, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1094.

*(Station biologique de Roscoff
et Laboratoire de Biologie végétale marine,
Faculté des Sciences de Paris.)*

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les structures cytoplasmiques dans les tubes polliniques de* Lobelia erinus (*L.*). — Note (*) de M. **Jean Dexheimer**, transmise par M. Louis Emberger.

Cette Note met en évidence les signes d'activité manifestés par les structures et ultrastructures (surtout le réticulum endoplasmique et les éléments golgiens) dans les parties végétatives du grain de pollen en voie d'allongement. Ces signes font défaut dans la cellule génératrice isolée par la membrane limitante.

Nous avons étudié (1) au cours d'une Note précédente les modifications ultrastructurales intervenant au moment de la maturation du grain de pollen; le but de cette Note est de décrire la suite des phénomènes, à partir de la germination.

Dès la germination du grain de pollen, le cytoplasme auparavant immobile est agité de mouvements de cyclose. Dans le tube pollinique en allongement (6 à 8 μ/mn), on observe d'intenses courants cytoplasmiques entraînant de nombreux corpuscules (leucoplastes et globules lipidiques), ainsi que le noyau végétatif et la cellule génératrice, groupés dans le tiers apical du tube. Des vacuoles colorables vitalement apparaissent dans le grain, puis l'envahissent et pénètrent dans le tube; 18 à 20 h après le début de la germination, les mouvements s'apaisent et le tube pollinique cesse de croître. Le cytoplasme est alors rassemblé dans la région apicale du tube; il est réduit ailleurs à une nappe pariétale entourant une grande vacuole axiale, émanation de celles qui remplissent tout le grain de pollen.

Dans le tube en voie de croissance, les leucoplastes sont les seuls éléments conservant les mêmes caractères qu'avant la germination (*fig.* 1 et 2). Chacun est enveloppé par une ou plusieurs travées de réticulum endoplasmique.

Le chondriome est représenté non seulement par des mitochondries, mais encore par des chondriocontes. Le système des tubules, dont certaines sont très dilatées, est sensiblement plus dense qu'avant la germination (*fig.* 2, 4 et 5).

Les dictyosomes, dont l'activité paraît encore accrue, bourgeonnent désormais des chaînettes de sphérules (*fig.* 5).

Le réticulum endoplasmique, très développé, est formé de larges travées gonflées et plus ou moins anastomosées, dont la membrane limitante est garnie de nombreux grains de Palade (*fig.* 5). Nous avons observé un ergatoplasme très différencié, serré entre le noyau végétatif multilobé et la cellule reproductrice (*fig.* 3).

Tandis que ces signes d'activité existent dans les parties végétatives (grain et tube; noyau végétatif), le contenu de la cellule génératrice reste

immuable et paraît exprimer un état de complet repos physiologique : on y observe (*fig.* 1), dans un cytoplasme fondamental sans vacuoles, des éléments figurés peu nombreux : quelques mitochondries, des dictyosomes ne bourgeonnant pas, ainsi qu'un réticulum endoplasmique très réduit ([2]).

Explication des figures.

Fixations : $KMnO_4$ à 2 % (*fig.* 1 et 2) ou OsO_4 à 2 % (*fig.* 3, 4 et 5); pH 7,3; température : 0-4°; double inclusion dans l'agar et l'épon.

Abréviations : *cg*, cytoplasme de la cellule génératrice; *D*, dictyosomes; *ER*, ergastoplasme; *gl*, globule lipidique; *mg*, membrane de la cellule génératrice; *nr*, noyau reproducteur; *nv*, noyau végétatif; *pl*, plaste; *RE*, reticulum endoplasmique; *v*, vésicules.

Fig. 1. — Grain de pollen en germination. Noyau végétatif et réticulum endoplasmique bien développé; *en bas à droite*, la cellule génératrice dont le cytoplasme contient peu d'éléments figurés (G × 45 000).

Fig. 2. — Cytoplasme de la partie végétative du même grain. Les travées du réticulum endoplasmique sont enroulées autour des plastes; les dictyosomes bourgeonnent activement (G × 45 000).

Fig. 3. — Dans le grain de pollen en germination, un ergastoplasme, riche en ribosomes, se forme entre le noyau végétatif et la cellule génératrice (G × 45 000).

Fig. 4. — Cytoplasme d'un grain de pollen en germination. Les mitochondries possèdent un système de crêtes relativement dense (G × 60 000).

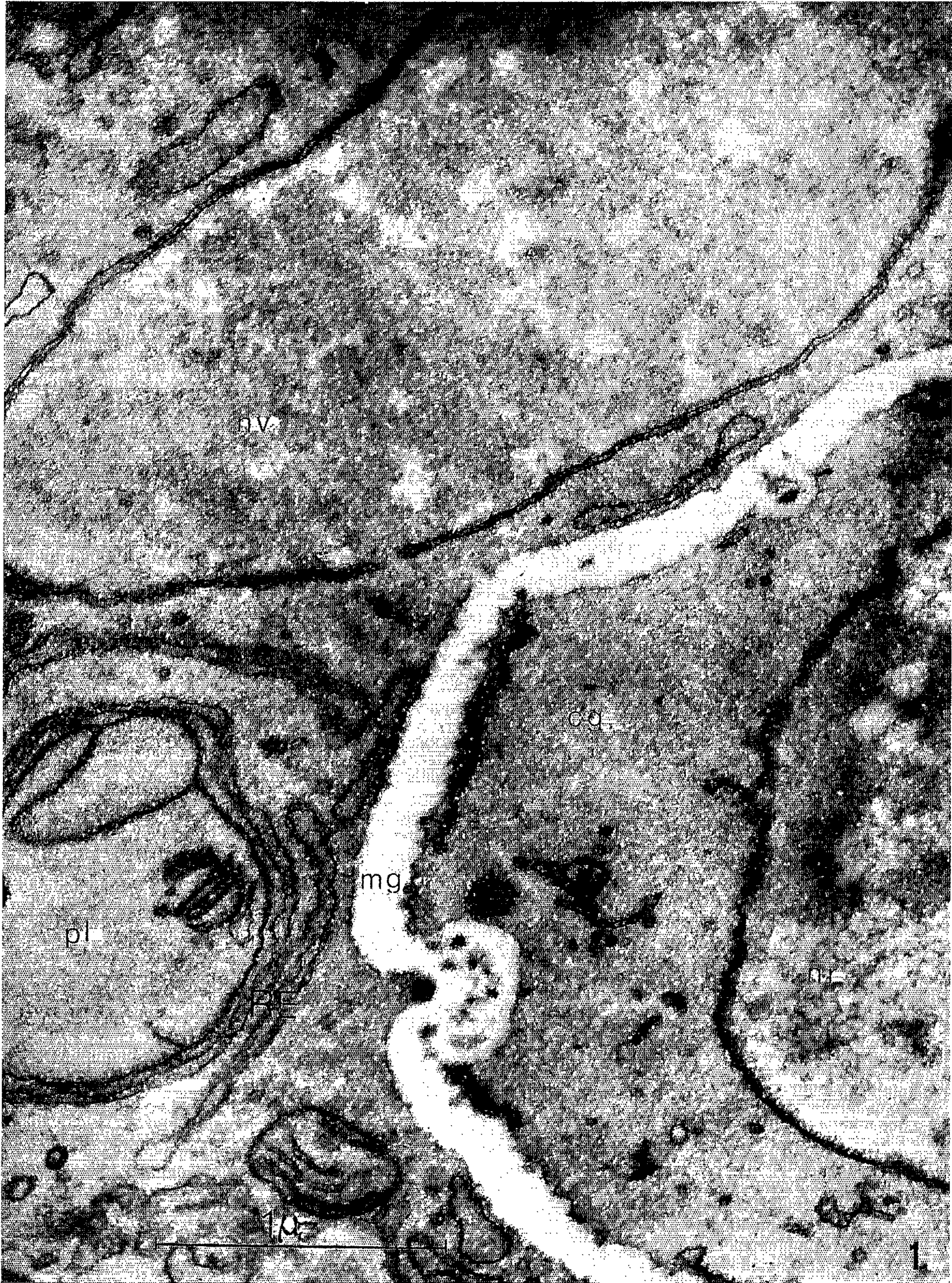
Fig. 5. — Cytoplasme d'un tube pollinique. Le réticulum endoplasmique entoure étroitement les inclusions osmiophiles et s'organise localement en ergastoplasme; les dictyosomes bourgeonnent des chaînettes de vésicules (G × 60 000).

(*) Séance du 31 mai 1965.

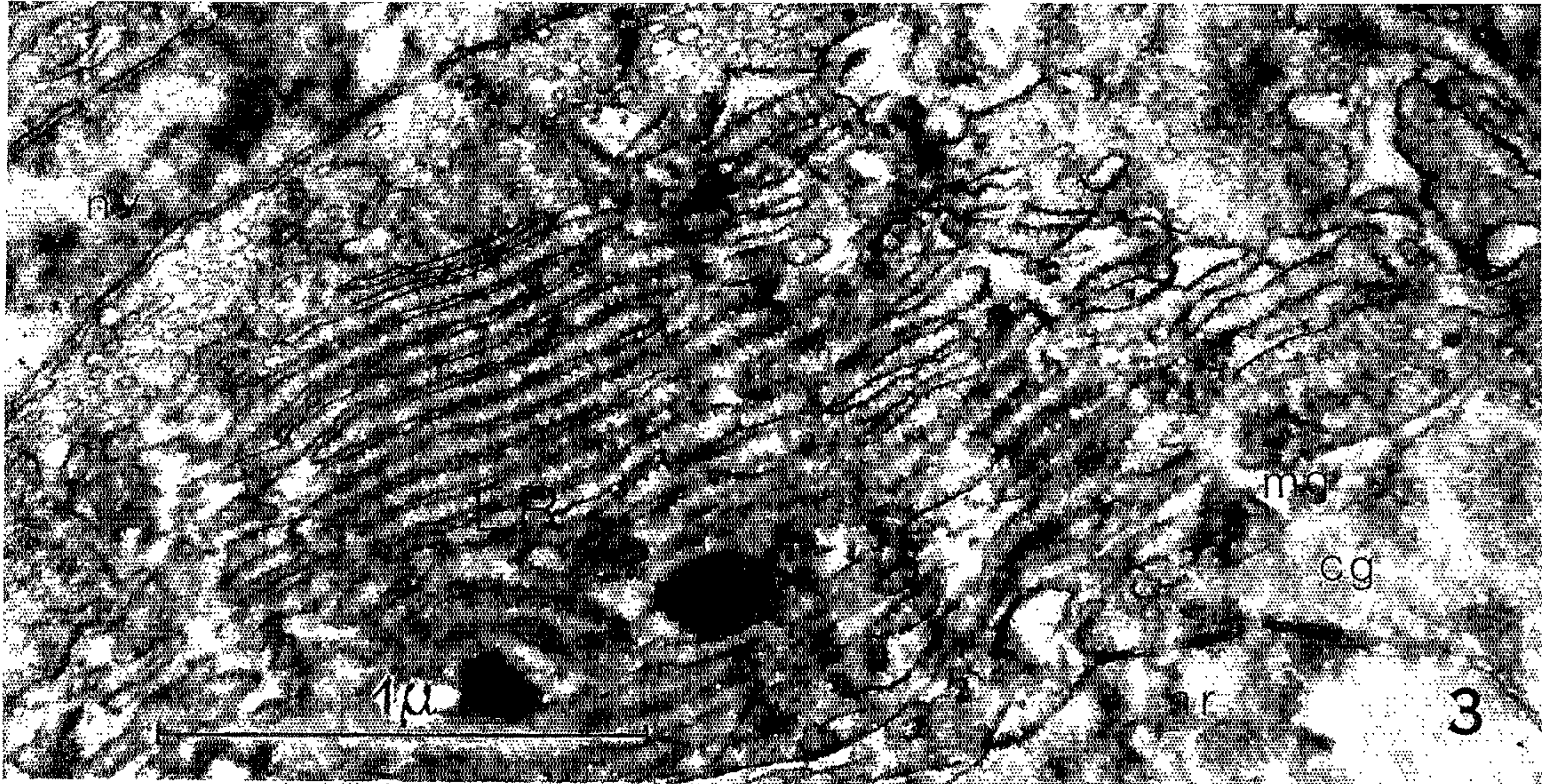
([1]) J. Dexheimer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6963.

([2]) Nous avons eu connaissance, après la rédaction de cette Note, d'un important article de Larson (*Amer J. Bot.*, 52, 1965, p. 139-155). L'auteur révèle, chez quatre espèces que nous n'avons pas étudiées, des phénomènes analogues à ceux que nous venons de décrire, en même temps que d'autres, très différents. Ces ressemblances et dissemblances confirment ce que notre expérience personnelle nous a déjà permis d'entrevoir : les attitudes fonctionnelles des ultrastructures polliniques présentent toutes certains caractères communs (noyau végétatif, cellule génératrice, appareils réticulaire et golgien) liés à des états physiologiques semblables, mais aussi des caractères biochimiques (répercutés dans les ultrastructures) extrêmement divers, caractéristiques des génotypes et variables suivant les taxons.

(*Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)


n.v.
c.q.
mg
pl
1μ
1.


RE
RE
v
v
pl
1μ
2


1μ
3

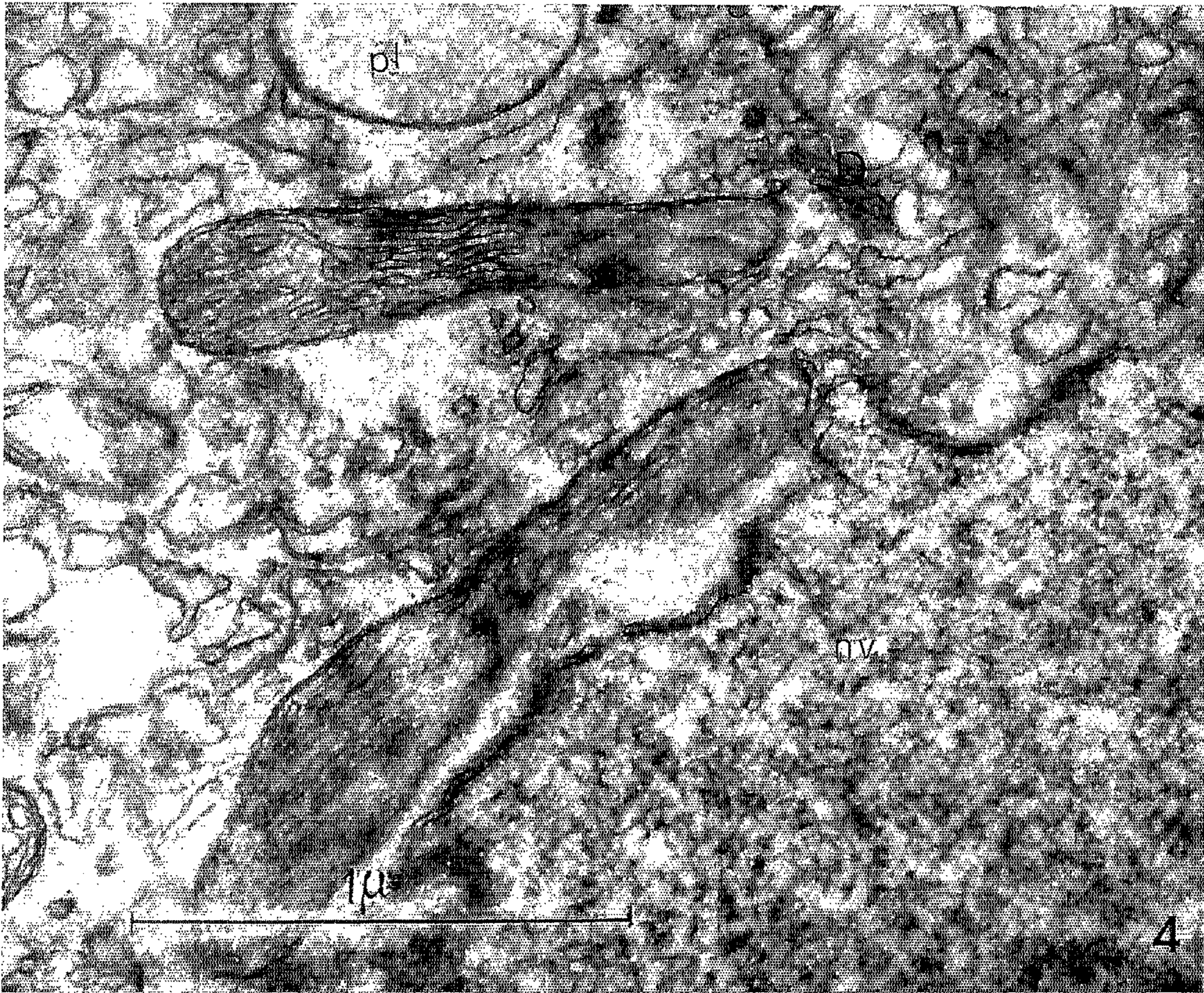
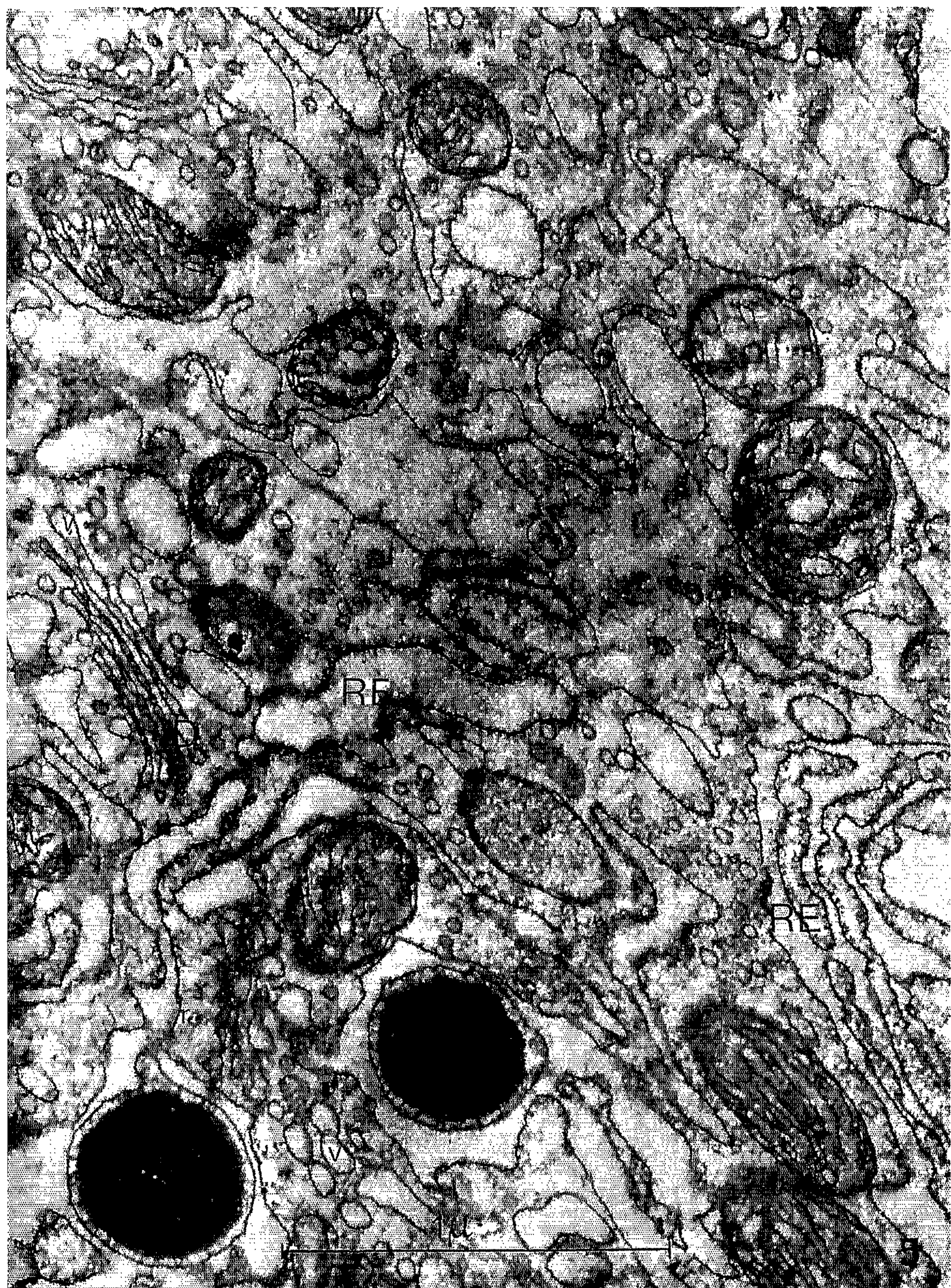

pl
nv.
1μ
4

PLANCHE IV.



ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Particularités de la structure normale dans la tige et la racine chez l'*Azorella trifurcata *Pers.* Note (*) de MM. **Robert Lemesle** et **Michel Guyot**, présentée par M. René Souèges.

Dans les organes végétatifs de l'*Azorella trifurcata*, nous signalons un liège péricyclique, des canaux sécréteurs péricycliques et intralibériens, des cordons scléreux circummédullaires, puis le grand développement du liber secondaire. Principalement dans les bandes interfasciculaires des rhizomes, on remarque une dissociation des tissus consécutive à la gélification des parois.

La structure des organes végétatifs du genre *Azorella* (Ombellifère Hydrocotyloïdée) a surtout été décrite par Ternetz ([1]). Cet auteur a entrepris une étude détaillée de la tige, de la feuille et de la racine de l'*Azorella Selago* Hook. f., originaire des îles Kerguelen.

La présente Note sera consacrée à l'étude structurale des tiges aériennes et souterraines, ainsi que de la racine chez l'*Azorella trifurcata* Pers. qui a pour habitat le région de Magellan.

Les tiges aériennes de cette espèce, très ramifiées, sont recouvertes de feuilles très serrées, à limbe trifide, dont les bases pétiolaires se dilatent en une véritable gaine. Ces tiges partent de l'extrémité renflée d'un rhizome. Les racines prennent naissance à la base des tiges aériennes, puis tout le long du rhizome, mais surtout au niveau de sa portion apicale.

Nous décrirons tout d'abord la structure des gaines foliaires : à l'extérieur, un épiderme inférieur à très petites cellules isodiamétriques, un parenchyme constitué d'un nombre variable d'assises de grandes cellules à paroi le plus souvent lignifiée; ce parenchyme renferme 5-7 faisceaux libéro-ligneux. L'épiderme interne, supérieur, se compose d'éléments semblables à ceux de l'épiderme externe.

Si l'on sectionne une tige aérienne à proximité du sommet (*fig.* 1), on voit un épiderme à petites cellules pourvues d'une mince cuticule, puis une zone corticale de 5-6 rangées d'éléments parenchymateux allongés dans le sens tangentiel.

Malgré l'absence totale d'un endoderme différencié, on remarque nettement la transition brusque de l'écorce au péricycle; ce dernier comprend 15 ou 20 assises de cellules globuleuses ou ovoïdes sensiblement plus petites que les constituants de la zone corticale et renferme de nombreux canaux à oléo-résine. Une assise subéro-phellodermique très précoce prend naissance dans la région extérieure du péricycle.

Les bases des gaines foliaires se soudent intimement à l'axe; à ces niveaux, on constate la disparition de l'épiderme ainsi que de la zone corticale de la tige; l'épiderme interne de la gaine foliaire disparaît de

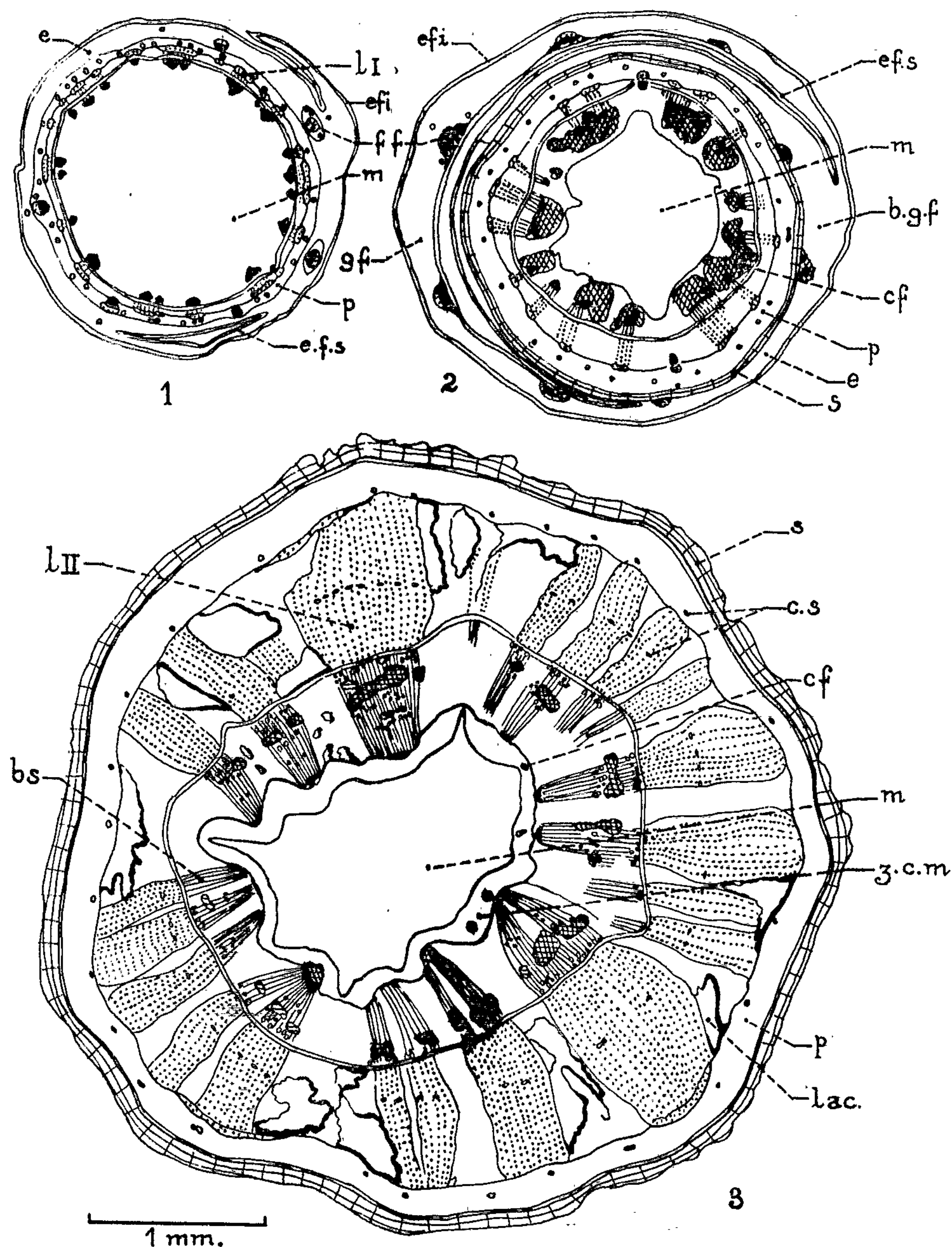


Fig. 1. — Coupe d'une jeune tige aérienne.

Fig. 2. — Coupe d'une tige aérienne plus âgée.

Fig. 3. — Coupe de la portion apicale renflée d'un rhizome.

g. f. gaine foliaire; e. f. i., épiderme de la face inférieure d'une gaine foliaire; e. f. s., épiderme de la face supérieure d'une gaine foliaire; f. f., faisceau foliaire; e., écorce primaire; p., péricycle (et phelloderme dans la tige âgée); s., suber; b. g. f., base d'une gaine foliaire dont le mésophylle s'appuie directement sur le suber s de la tige; l. I., liber primaire; l. II., liber secondaire; c. s., canaux sécréteurs; b. s., bois secondaire; c. f., cordons sclérenchymateux; lac., lacunes; m., moelle remplie de macles; z. c. m., dans la portion renflée du rhizome, zone circummédullaire dépourvue d'oxalate de calcium et renfermant quelques petits cordons fibreux c. f.

même; il en résulte ce fait, que le bord interne, c'est-à-dire supérieur du parenchyme de la gaine, recouvre directement le liège péricyclique (*fig.* 2, b. g. f.).

Dans leur région la plus inférieure, les tiges aériennes ne sont plus entourées de gaines foliaires et leur structure tend à devenir asymétrique. Sur toute la longueur de ces tiges aériennes, les faisceaux libéro-ligneux restent séparés par un parenchyme interfasciculaire secondaire cellulosique. Le liber secondaire, toujours beaucoup plus développé que le bois, est constitué d'une alternance de strates de tissu criblé et de parenchyme; vers la base de la tige, il possède des canaux sécréteurs semblables à ceux du péricycle.

Quant au xylème, il se compose de parenchyme ligneux et de nombreux vaisseaux de section circulaire ou légèrement ovale.

Sur une grande partie de la longueur de la tige, de volumineux cordons sclérenchymateux circummédullaires coiffent le bord interne des faisceaux ligneux; ils se forment de bonne heure, peu après l'apparition du liège.

La moelle, entièrement parenchymateuse, renferme une abondance considérable de mâcles d'oxalate de calcium.

La partie moyenne du rhizome offre une structure analogue à celle de la base des tiges aériennes. Elle en diffère surtout par un plus grand développement des formations libéro-ligneuses secondaires et subéro-phellodermiques.

A l'intérieur de cet axe, une dissociation des tissus se manifeste dans les bandes interfasciculaires, puis par places dans la région externe des amas libériens ainsi que dans la moelle. Cette dissociation est particulièrement accentuée dans le parenchyme situé entre les faisceaux de liber secondaire; il en résulte d'amples lacunes (*fig.* 3, lac.). Ce phénomène nous semble consécutif à un processus de gélification des parois. Ternetz [1] avait fait une observation analogue chez l'*Azorella Selago*.

Dans la partie apicale renflée du rhizome, dont le diamètre atteint et dépasse même parfois 1 cm, la structure se modifie légèrement : 1° sans se réunir en un cylindre continu, les faisceaux libéro-ligneux, beaucoup plus développés, tendent à se rejoindre; 2° les cordons sclérenchymateux disparaissent au pourtour de la moelle; par contre, il en apparaît à l'intérieur du bois secondaire; 3° la moelle, toujours bourrée de macles, s'entoure d'un anneau de très petits éléments disposés régulièrement et totalement dépourvus d'oxalate de calcium (*fig.* 3, z. c. m.).

En examinant des racines d'un diamètre d'environ 4,5 mm, on voit, à l'extérieur, un liège avec un phelloderme qui renferme des canaux à oléo-résine. Ici, les formations libéro-ligneuses secondaires se réunissent en un volumineux cylindre continu, lequel occupe la majeure partie du diamètre total de l'organe (près de 4 mm).

Le liber secondaire très développé se compose d'anneaux de tissu criblé alternant avec des zones d'éléments parenchymateux bourrés de grains d'amidon; on y observe la présence de canaux sécréteurs.

Le bois secondaire comprend des vaisseaux de section souvent elliptique, des amas sclérenchymateux, puis des plages de parenchyme ligneux cellulosique.

Dans la zone externe du liber, ainsi que dans le phelloderme, nous observons une dissociation accentuée des éléments et, par suite, de vastes espaces intercellulaires.

Aux phénomènes de dislocation des tissus fait suite, plus tard, une apparition de formations libéro-ligneuses et subéro-phellodermiques surnuméraires dont il sera question dans une prochaine publication.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) CH. TERNETZ, *Bot. Z.*, 1902, p. 1.

(*Faculté des Sciences de Poitiers,
Laboratoire de Morphologie végétale expérimentale,
Station biologique de Beau-Site.*)

PHYSOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos de l'extraction et de l'absorption du tryptophane dans les racines de Carotte cultivées* in vitro. Note (*) de M. **Paul Émile Pilet** et **Mário Fragata**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les néoformations de racines de Carotte cultivées *in vitro*, une substance chimiquement proche du tryptophane (T) a été isolée et appelée « Tryptophan-like substance » (T-LS). En présence de la forme D(+)T, les tissus s'enrichissent en T-LS, ce qui n'est pas le cas lorsque la forme L(—)T est utilisée. Ces observations prouvent que la forme L(—)T est d'emblée engagée dans certains processus biochimiques.

La présence de tryptophane libre ou lié à des composés comme les peptides a été signalée dans différents tissus végétaux [(1), (2), (3)]. A propos de l'étude de l'état auxinique (4) des racines de Carotte cultivées *in vitro*, une série d'analyses préliminaires nous a amenés à définir un composé assez proche du tryptophane (T), mais qui en différerait par quelques caractéristiques chromatographiques (tableau I) et spectrophotométriques (tableau II). Nous appellerons ce composé — comme il est coutume de le

Tableau I.

Caractéristiques chromatographiques (R_f et colorations) *du* DL(+—) *tryptophane* (DLT) *et du « tryptophane-like substance »* (T-LS) *pour deux solvants* (AMIN et CA).

		R_f.		Colorations.			
	Origine.	AMIN.	CA.	S.	VU.	P.	P/VU.
DLT...	Synthétique (*)	0,25	0,00	Orange Gris bleu	Gris bleu	Jaune	Jaune + bords bleus
T-LS...	Néoformations I (Carotte)	0,22	0,00	»	»	»	»

(*) Collet, Dubouchet et Pilet (8).
AMIN : acétate de méthyle-isopropanol-ammoniaque, 25 % (45/35/20); CA : chroroforme (stabilisé par 1 % d'éthanol)-CH_3COOH, 95 % (95/5); Réactifs : S, Salkowski; VU, Van Urk; P, Prochazka; P/UV, fluorescence en ultraviolet après traitement au Prochazka.

Tableau II.

Caractéristiques spectrophotométriques du DL(+—) *tryptophane, du « tryptophane-like substance »* (T-LS) *et du* 5-*hydroxytryptophane peptide* (5-HTP).

	Origine.	$\lambda_{DO\,max}$ (mμ).	$\lambda_{DO\,min}$ (mμ).	$\frac{DO\,max}{DO\,min}$.
DLT............	Synthétique	280	260	3,25
T-LS............	Néoformations I (Carotte)	270	250	1,06
5-HTP..........	Milieu de culture (Tomate) (*)	273	255	1,95

(*) Street, Butcher, Handoll et Winter (2).
λ, longueur d'onde; DO, densité optique; max, maximale; min, minimale.

faire en pareil cas ([5]), « tryptophan-like substance » (T-LS). Nous avons utilisé des cultures primaires de racines de Carotte cultivées et récoltées selon la technique habituelle ([6]). Des extraits méthanoliques ont été préparés après lyophilisation du matériel frais ([7]) et la séparation a été effectuée par chromatographie ascendante sur couche mince de gel de silice ([8]). Certaines des taches isolées ont été soumises, après élution, à une centrifugation pour être étudiées au spectrophotomètre.

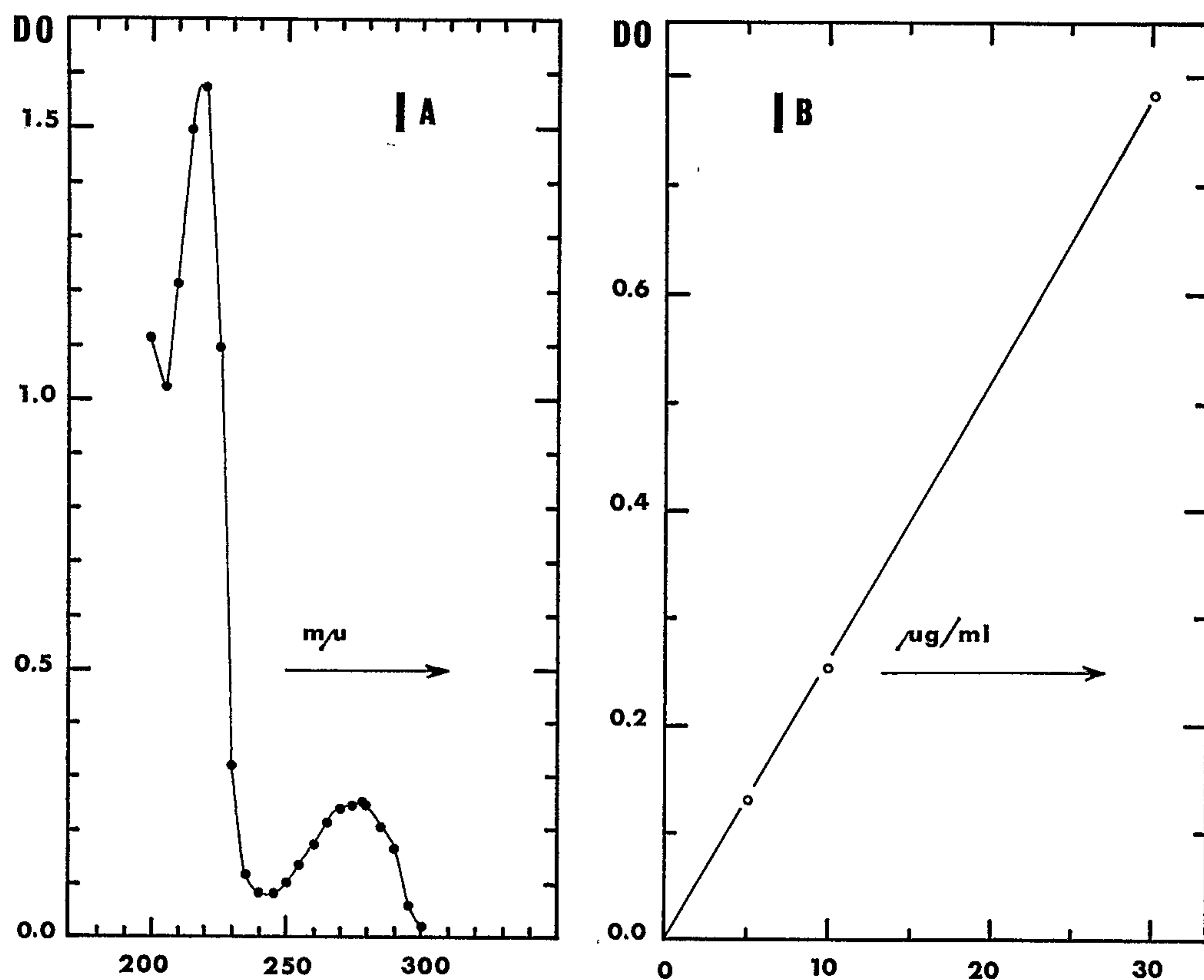


Fig. 1 A. — Spectre d'absorption du DL (+ —) tryptophane (DL-T).
Ce spectre est identique à ceux du L (—) T et du D (+) T.
Solvant, eau; DO, densité optique.

Fig. 1 B. — Variation de la densité optique pour différentes concentrations de DL (+ —) T.

Les différentes formes de tryptophane [L (—), D (+), DL (+ —) — T)] présentent un spectre identique (*fig.* 1 A), caractérisé par deux maximums d'absorption à 220 et 280 mμ et un minimum à 260 mμ. Si l'on étudie (pour le DL-T par exemple) la variation de la densité optique à 280 mμ en fonction de la concentration (*fig.* 1 B), on obtient une droite qui prouve que la loi de Beer-Lambert est valable pour le domaine des concentrations employées.

Il convient de remarquer toutefois que l'emploi de gel de silice pour la séparation chromatographique peut entraîner des erreurs d'appréciation

du spectre d'absorption des composés élués. En effet, nous avons constaté (*fig.* 2) que les deux sortes de gel utilisés ([9]) présentent une forte absorption pour une longueur d'onde inférieure à 240 mμ. Par conséquent, il est nécessaire de réaliser les dosages des diverses formes de tryptophane (*voir* tableau II) autour de 270-280 mμ. Il faut rappeler que quelques protéines et certains peptides absorbent très fortement dans cette région. On a d'ailleurs indiqué [([2]), ([10])] les zones de 270-285 mμ (maximum

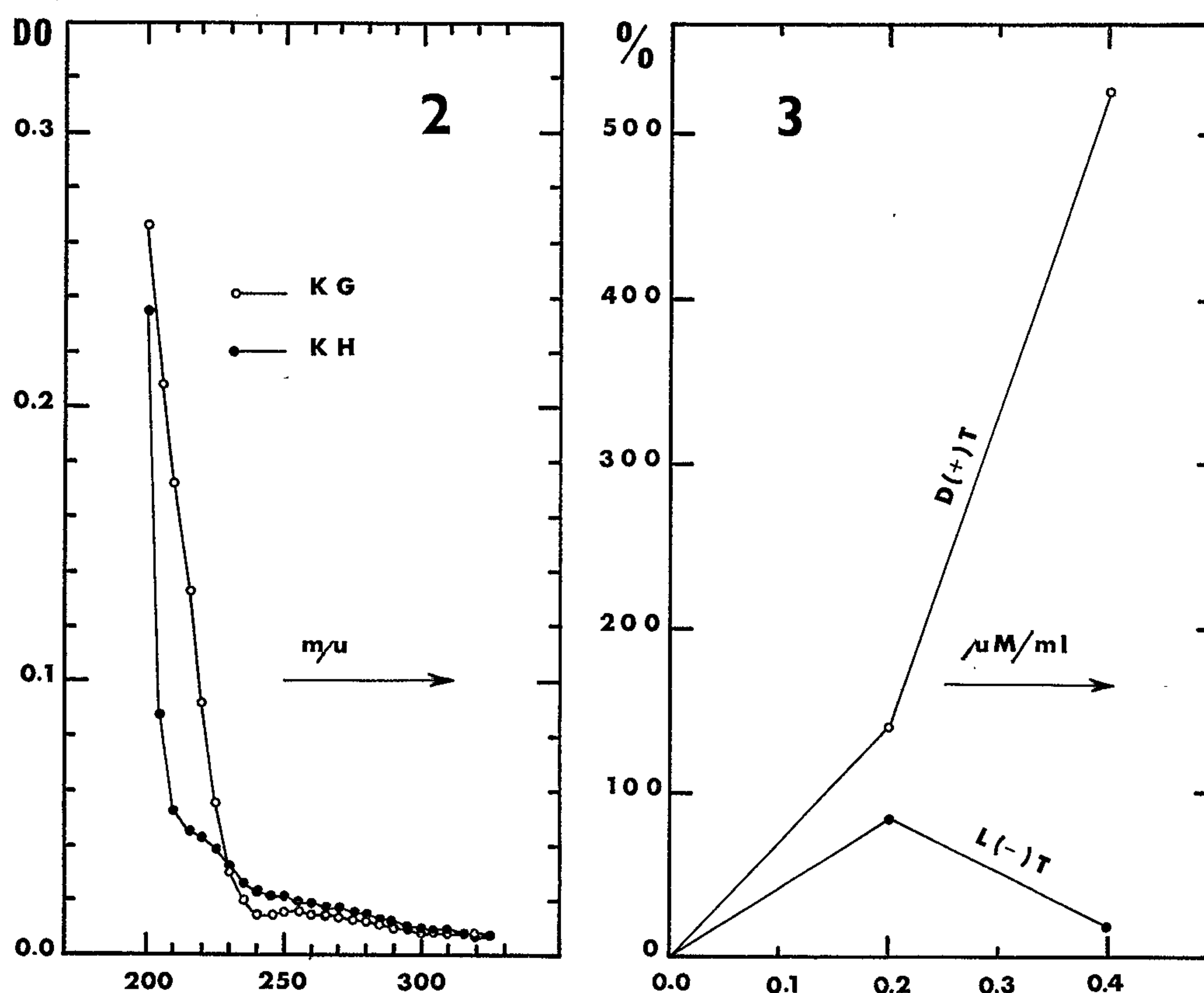


Fig. 2. — Spectre d'absorption de gels de silice utilisés dans les essais de chromatographie sur couche mince. KG, kieselgel G ($SiO_2 + CaSO_4$); KH, kieselgel H (SiO_2).

Fig. 3. — Variation de la teneur (TE en %) en tryptophane-like substance (T-LS) dans les néoformations de racines de Carotte, après incubation (13 h; 25°C; obscurité) avec du L (—) T et du D (+) T, en fonction de la concentration de ces substances en micromoles par millilitre.

%, 100 (TE_{tr} — TE_{te}). 1/TE_{te}; tr, traité par L (—) T et D (+) T; te, témoin.

d'absorption) et 250-260 mμ (minimum d'absorption) comme étant celles qui peuvent caractériser quelques peptides de nature indolique (*voir* tableau II).

On pouvait considérer le T-LS comme un précurseur du tryptophane et notamment du L (—)T qui apparaît comme la seule forme de T utilisable [*voir* notamment ([11])] par les cellules végétales. Rappelons qu'un

traitement par du L (—)T marqué par du ^{14}C a pour conséquence d'assurer — dans les racines de Tomate — la formation de tryptophane-peptide (3).

Pour contrôler l'hypothèse précédente, nous avons procédé à une incubation (13 h; 25°C; obscurité) des néoformations de Carotte dans des solutions de L (—) et D (+)T (2 500 mg de poids frais pour 9 ml de solution). On n'observe (*fig.* 3) une augmentation significative du taux en T-LS, extrait des néoformations, que dans le cas des tissus prétraités au D (+)T.

En examinant les résultats précédents et en supposant — ce qui paraît vraisemblable (12) — que les formes D (+)T et L (—)T pénètrent à peu près également dans les tissus, on peut admettre que si le L (—)T est presque immédiatement utilisé, le D (+)T, par contre, s'accumule dans les néoformations. Cette conclusion confirmerait d'autres observations déjà discutées [(3), (11)] et semble bien indiquer que le L (—)T est engagé d'emblée dans un certain nombre de voies métaboliques essentielles [*voir*, en particulier, (13)].

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. E. Kehr et H. H. Smith, *Abnormal and pathological plant growth*, Brookhaven Symposium in Biology, 3e édition, 1962, n° 6, p. 55.

(2) H. E. Street, D. N. Butcher, C. Handoll et A. Winter, *Les régulateurs naturels de la croissance végétale*, Colloque international de Gif-sur-Yvette, 1964, p. 529.

(3) F. Wightman, *Les régulateurs naturels de la croissance végétale*, Colloque international de Gif-sur-Yvette, 1964, p. 191.

(4) P. E. Pilet, *Ann. biol.*, 1, 1962, p. 540.

(5) P. E. Pilet, *Physiol. vég.*, 1, 1963, p. 171.

(6) P. E. Pilet et M. Fragata, *Rev. gén. Bot.*, 70, 1963, p. 572.

(7) P. E. Pilet et G. Collet, *L'extraction des composés auxiniques*, Zwahlen, Lausanne, 1964.

(8) G. Collet, J. Dubouchet et P. E. Pilet, *Physiol. vég.*, 2, 1964, p. 157.

(9) E. Stahl, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin, 1961.

(10) D. Jerchel et R. Staab-Muller, *Z. Naturf.*, 9, 1954, p. 411.

(11) P. E. Pilet, *Les régulateurs naturels de la croissance végétale*, Colloque international de Gif-sur-Yvette, 1964, p. 543.

(12) A. S. Crafts, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 4, 1953, p. 253.

(13) P. E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 278-284.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Université de Lausanne, Suisse.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nutrition, croissance et modification extra-chromosomique du* Pestalozzia annulata [1]. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon**, Mmes **Liliane Clouet** et **Geneviève Michel**, présentée par M. Roger Heim.

Les effets de la nutrition sur la croissance et sur la différenciation des secteurs modifiés ne sont pas parallèles. De plus, les fréquences des deux événements impliqués dans cette variation extra-chromosomique peuvent varier indépendamment en réponse aux changements de composition chimique du substrat offert au Champignon.

La formation de secteurs *modifiés* au sein d'un thalle *normal* [2] du *Pestalozzia annulata* ne peut pas être considérée comme une étape de l'ontogenèse régulièrement franchie, dans des conditions de milieu convenables, lorsque la croissance atteint un seuil critique. En effet, bien que les cultures issues de conidies ne présentent de secteurs différenciés qu'après une phase juvénile [3], les variations du substrat qui influent sur l'accroissement du protoplasme n'exercent pas nécessairement un effet de même sens sur la fréquence de la modification.

Ce champignon utilise complètement le nitrate d'ammonium et accepte des glucides très divers. Ses besoins en minéraux sont couverts par une solution comprenant, par litre : H_2KPO_4 (1 g), $MgSO_4, 7OH_2$ (0,5 g), $CaCl_2$ (0,1 g), NaCl (0,1 g), $FeSO_4, 7OH_2$ (10 mg), $Fe(NO_3)_3, 9OH_2$ (1,4 mg), $ZnSO_4, 7OH_2$ (0,8 mg), $MnSO_2, OH_2$ (0,4 mg), $CuSO_4, 5OH_2$ (0,25 mg). Sa seule exigence en facteur de croissance concerne la biotine (6 μg/l).

Sur un tel substrat, solidifié par 2 % de gélose, diverses combinaisons entre dix concentrations de nitrate d'ammonium et trois teneurs de glucose n'entraînent pas de variation appréciable de la vitesse de croissance radiale des thalles issus de conidies *sauvage* mais la densité des filaments est considérablement affectée. Le tableau I rassemble les mesures faites après 7 jours de culture en boîte de Pétri, à 26°C.

L'augmentation des quantités de nitrate d'ammonium offertes a peu d'effet sur la croissance pondérale. Par contre, la relation entre la fréquence des secteurs, rapportée à un même poids de mycélium, et la richesse du substrat en azote se traduit, pour une alimentation en glucose constante, par une courbe à un sommet et les trois tracés de la figure 1 correspondant aux trois teneurs en sucre se superposent exactement : le nombre des secteurs s'élève, à mesure que l'azote devient plus abondant, jusqu'à une valeur optimale égale à 0,005 M et diminue ensuite. D'autre part, la suppression complète de la modification pour les valeurs extrêmes, forte et faible, démontre que les besoins du champignon pour sa croissance peuvent être satisfaits dans des conditions qui lui interdisent d'atteindre ce stade de son développement.

L'accroissement de la fourniture de glucose, dans les limites choisies, entraîne toujours une majoration considérable du poids des récoltes associée

TABLEAU I.

Influence de la fourniture d'azote (nitrate d'ammonium) et de carbone (glucose) sur la croissance pondérale d'un thalle (en milligrammes) et la fréquence des secteurs modifiés.

Composition du milieu.	Carbone.					
	0,125 M.		0,5 M.		1 M.	
Azote.	Poids sec.	Secteurs.	Poids sec.	Secteurs.	Poids sec.	Secteurs.
0,0003 M........	305 ± 32	0	—		—	—
0,0006 M........	420 ± 55	2,19 ± 0,11	—	—	—	—
0,00125 M.......	347 ± 7	2,60 ± 0,13	819 ± 66	1,51 ± 0,27	1461 ± 121	1,01 ± 0,29
0,0025 M........	324 ± 13	4,32 ± 0,17	782 ± 34	3,20 ± 0,15	1522 ± 344	1,68 ± 0,37
0,005 M.........	313 ± 12	5,10 ± 0,20	753 ± 12	4,12 ± 0,18	1777 ± 112	2,91 ± 0,43
0,01 M..........	278 ± 19	2,34 ± 0,19	734 ± 20	2,63 ± 0,20	1588 ± 91	1,90 ± 0,36
0,025 M.........	265 ± 15	1,75 ± 0,09	590 ± 17	1,35 ± 0,17	1764 ± 184	1,03 ± 0,30
0,05 M..........	200 ± 11	1,12 ± 0,16	540 ± 6	0,89 ± 0,13	1537 ± 84	0,13 ± 0,09
0,1 M...........	—		535 ± 6	0,24 ± 0,06	1578 ± 92	0,04
0,2 M...........	—	—	—	—	1651 ± 136	0

à une diminution du nombre moyen des secteurs formés par un thalle. Mais les variations du poids sec peuvent être un effet, au moins partiel, de l'absorption et de l'immobilisation de quantités différentes de glucides dans les filaments fongiques et ne pas refléter fidèlement les variations des activités de croissance. C'est pourquoi, au cours d'une seconde expérience conduite comme la précédente, ce critère a été complété par le dosage des protéines cellulaires par la méthode de Kjeldahl, après précipitation par l'acide trichloracétique. Les résultats de cet essai complémentaire sont réunis dans le tableau II.

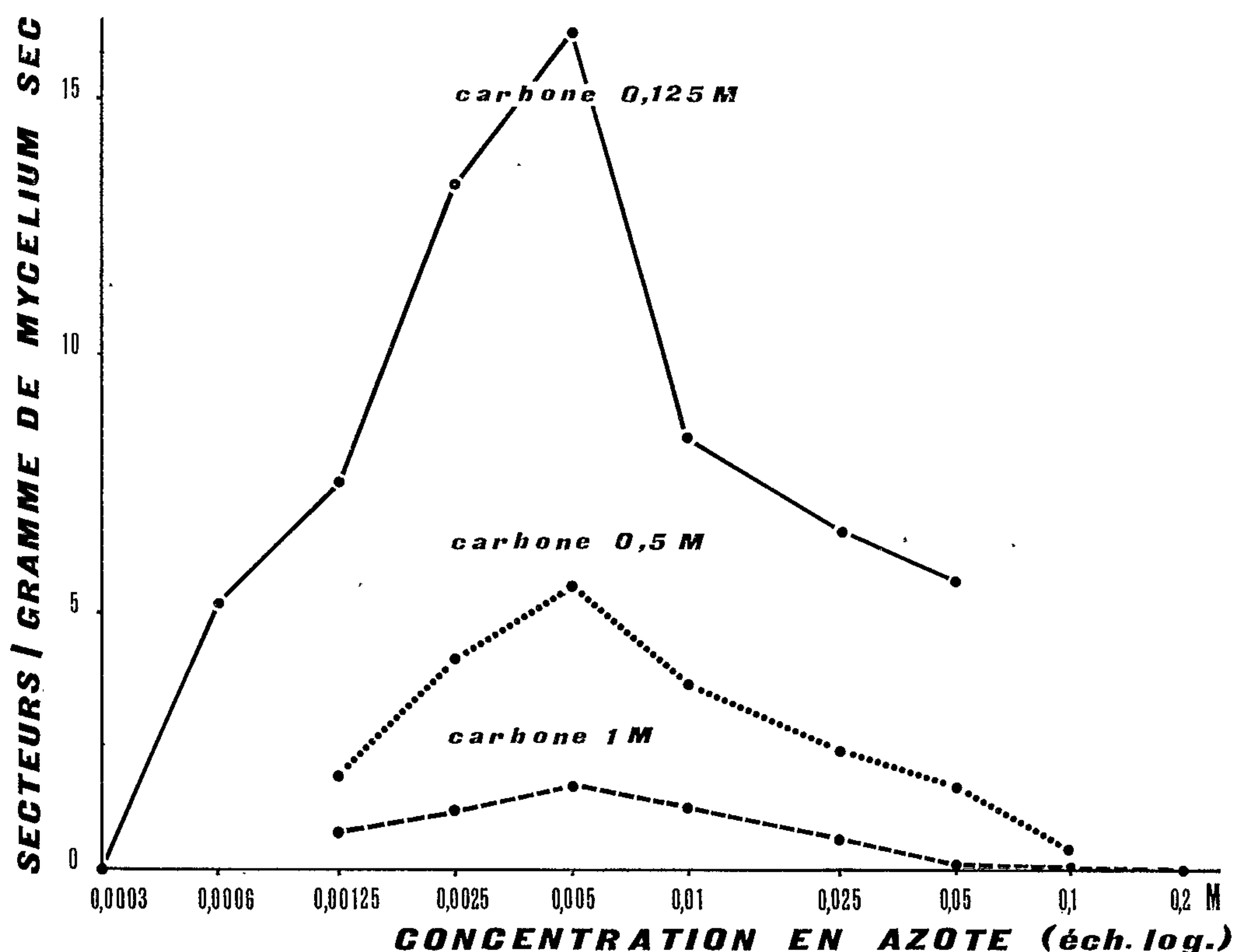
TABLEAU II.

Influence de la fourniture d'azote (nitrate d'ammonium) et de carbone (glucose) sur la croissance, la fréquence de la variation et le nombre des informations transmises par une bouture mycélienne.

Composition du milieu.			A. Thalles originels.			B. Thalles fils.
Azote.	Carbone.	Poids sec (mg).	N protéique. (mg).	Nombre de secteurs.	Secteurs/mg N protéique.	Nombre de secteurs anticipés.
0,00125 M	0,05 M	183 ± 16	0,35	2,76 ± 0,22	7,8	0,47
—	0,125 M	354 ± 47	0,32	2,86 ± 0,21	8,9	0,27
	1 M	1571 ± 55	0,38	1,02 ± 0,17	2,7	0,04
0,005 M	0,05 M	170 ± 10	0,43	2,45 ± 0,19	5,8	0,68
—	0,125 M	303 ± 9	0,58	5,08 ± 0,20	8,7	1,67
—	1 M	1500 ± 33	1,23	3,54 ± 0,24	2,9	0,58
0,025 M	0,05 M	165 ± 11	1,90	1,24 ± 0,13	0,6	0,31
—	0,125 M	297 ± 9	2,66	1,99 ± 0,18	0,7	0,46
—	1 M	1267 ± 21	4,00	1,03 ± 0,15	0,3	0,33

La concentration en azote la plus faible (0,00125 M) limite les synthèses protéiques : l'accroissement des apports de glucose n'augmente que le seul poids sec. En présence de plus d'azote, la production des protéines devient dépendante de l'alimentation glucidique : elle s'accélère quand celle-ci est plus abondante et varie alors dans le même sens que le poids sec.

La fréquence de la modification ne suit pas les mêmes lois. En présence de quantités d'azote variables, le nombre moyen des secteurs formés par un thalle rapporté au taux de protéines est toujours le plus élevé pour une teneur du milieu nutritif en carbone moyenne (0,125 M); d'autre part, ce rapport diminue quand les disponibilités en azote sont surabon-



Relation entre la nutrition, la croissance pondérale et la fréquence de la modification.

dantes (0,025 M). Il paraît donc bien établi qu'il n'existe pas de lien direct entre la croissance du *P. annulata*, quel que soit le critère choisi pour la mesurer, et le franchissement du stade de son développement caractérisé par la modification.

L'intérêt de telles expériences ne se limite pas à la seule appréciation de l'influence de la nutrition sur la différenciation sectorielle. En effet, les thalles fils obtenus par multiplication végétative de boutures mycéliennes de phénotype *normal* présentent plus précocement des secteurs *modifiés* lorsque le semis a subi, avant son transfert, l'un des deux événements [4] qui précèdent le changement de morphologie. Le nombre des différenciations anticipées permet donc d'évaluer indirectement la fréquence

de cet événement en fonction des aliments offerts à la culture originelle, si toutefois l'autre événement présente une probabilité constante d'intervenir dans la culture fille. Pour tenir compte de cette condition, un substrat unique (extrait de malt à 2 %) a été choisi pour toutes les cultures de seconde génération.

Des fragments de mycélium de 1 mm de côté ont été prélevés, dans des plages de phénotype *normal*, à 5 mm en arrière du front de croissance de thalles issus de spores *sauvage* mises à germer depuis 96 h sur les neuf milieux nutritifs figurant au tableau II A. Dans le tableau II B, sont considérés comme secteurs anticipés ceux qui apparaissent moins de 64 h après le repiquage. A ce moment, des témoins nés de spores et cultivés directement sur extrait de malt n'en présentent en effet qu'un nombre négligeable. D'autre part, la distribution du nombre des secteurs dans les thalles fils ne s'écarte significativement d'une série de Poisson que dans la plage édifiée pendant ce laps de temps.

Sous réserve de la validité de ce mode d'appréciation, il semble ne pas exister de parallélisme entre l'influence de la nutrition sur l'un des événements et son influence sur la modification : une fréquence élevée de secteurs dans la culture originelle peut être associée à une fréquence basse des secteurs anticipés dans la culture fille et l'inverse est également observé. Comme la modification résulte de la conjonction de deux événements, ceci ne s'explique que si le semis mycélien *normal* n'a pas une probabilité égale de transmettre les effets de chacun d'eux, soit parce que l'un se produit plus fréquemment dans les filaments *normaux*, soit parce que sa trace est plus aisément ou seule observée au cours de la multiplication végétative. Il faut, d'autre part, que les deux événements soient indépendants en quelque manière, au moins en ce qui concerne les conséquences des changements de composition du milieu nutritif.

En remplaçant le nitrate d'ammonium et le glucose par d'autres sources d'azote et de carbone, on observe des variations considérables, et parfois de sens contraire, de la fréquence des deux événements. Les plus efficaces sont, jusqu'ici, des substrats des polyphénoloxydases ou des analogues de ces substances. Ceci est à rapprocher des différences d'activité polyphénoloxidasique, de l'ordre de 1 à 20, mesurées entre les extraits de mycéliums *normal* et *modifié* et peut contribuer à orienter les recherches ultérieures sur la nature des phénomènes impliqués dans la variation extra-chromosomique du *Pestalozzia annulata*.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fond de Développement de la Recherche Scientifique et Technique.

(2) J. CHEVAUGEON et C. LEFORT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.

(3) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1980.

(4) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3450.

(*Laboratoire de Biologie expérimentale,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Nouvelles techniques pour infecter les lenticelles des pommes Golden par le* Pezicula alba *Guthrie.* Note (*) de M. **Claude Moreau**, Mme **Mireille Moreau** et M. **Gilbert Bompeix**, présentée par M. Roger Heim.

Si l'inoculation individuelle des lenticelles par une suspension concentrée de spores (75.10[6]/ml) induit déjà un taux élevé d'infection, un brusque changement de pression pendant le trempage des fruits dans une suspension de 0,5.10[6] spores/ml l'accroît encore; la rupture des lenticelles ainsi obtenue entraîne en outre l'accélération du processus d'infestation.

Le *Phlyctæna vagabunda* Desm. (= *Glœosporium album* Osterw.), forme imparfaite du *Pezicula alba* Guthrie, est reconnu en France comme le principal responsable des altérations des pommes Golden Delicious en entrepôt frigorifique, à la fin du stockage ([1]).

La contamination s'effectue au verger et les taches de pourriture se développent plusieurs mois après la cueillette, presque toujours à partir des lenticelles, principalement dans la zone équatoriale du fruit. L'installation du parasite dans les tissus ne semble possible que lors d'un considérable amoindrissement des barrières de défense. L'infection naturelle au verger, comme l'infection expérimentale par immersion des pommes dans une suspension aqueuse de spores [([2]), ([3])], n'entraînent qu'un faible taux de lenticelles attaquées. La rétention des spores varie avec la morphologie de la cavité lenticellaire et peut être encore réduite par la présence fréquente de bulles d'air, ce qui contribue au faible rendement de ce mode d'infection expérimentale.

Techniques. — Pour remédier à ces inconvénients, nous avons utilisé deux méthodes :

a. Dépôt sur chaque lenticelle de la zone équatoriale d'une goutte de 0,005 ml d'une suspension aqueuse de 75.10[6] spores/ml, l'opération est effectuée sous le microscope stéréoscopique.

b. Immersion des fruits dans une suspension aqueuse de 0,5.10[6] spores/ml avec diminution simultanée de pression (70 cm de mercure) suivie 5 mn plus tard du rétablissement brutal de la pression normale.

Dans les deux cas, les pédoncules sont coupés, désinfectés et paraffinés; les pommes sont ensuite conservées à 12°C en humidité saturante.

Résultats. — Les infections, réalisées le 24 novembre 1964, ont porté sur 43 fruits.

Au tableau I sont « présumées malades » (M) les lenticelles légèrement auréolées de brun et « tachés » (T) les fruits présentant au moins une tache de pourriture d'un diamètre minimal de 3 mm. Les pourcentages exprimés ne concernent que les lenticelles de la zone équatoriale.

TABLEAU I.

Taux de lenticelles présumées malades (M) *et de fruits tachés* (T).

		Nombre de jours après l'infection.							
		15.	30.	45.	60.	75.	90.	105.	120.
M.	Technique *a*..........	ε	ε	1	1	11	29	45	68
	» *b*..........	ε	1	5	12	35	35	48	75
T.	Technique *a*..........	0	10	10	40	55	60	100	100
	» *b*..........	31	41	53	53	65	75	81	100

A partir de lenticelles présumées soit saines (S), soit malades (M), ainsi qu'à partir des taches (T), nous avons régulièrement essayé de réisoler le parasite : dans les deux premiers cas la lenticelle entière est ensemencée; dans le dernier ce sont des fragments de tissus périlenticellaires après ablation de l'épiderme. Le tableau II rapporte le taux de réussite des isolements.

TABLEAU II.

Taux de réisolement du parasite à partir de lenticelles présumées soit saines (S), *soit malades* (M) *ou à partir de taches de pourriture* (T).

	Nombre de jours après l'infection.							
	15.	30.	45.	60.	75.	90.	105.	120.
S..........................	95	95	95	95	75	18	4	0
M..........................	98	98	98	98	95	87	50	6
T..........................	100	100	100	100	100	100	100	100

Au cours de la conservation en humidité saturante, les espèces saprophytes pullulent à la surface des fruits. Le mode de prélèvement par l'extérieur utilisé en (S) et (M) permet le développement rapide *in vitro* de ces saprophytes qui peuvent masquer le *Phlyctæna*; ceci explique en partie l'abaissement du taux de réisolement du parasite à partir du 75e jour.

Discussion. — Par les deux méthodes proposées, nous obtenons un taux élevé d'infection des lenticelles et une installation accélérée du parasite :

— en infection naturelle, nous avons observé, à 12°, les premières taches lenticellaires 118 jours après la cueillette [1];

— nous les provoquons ici, grâce à un potentiel infectieux massif sur chaque lenticelle (technique *a*), en 30 jours;

— le tiers des fruits est taché dès le 15e jour après l'infection par la technique *b*. Nous expliquons cette réussite par une meilleure pénétration des spores dans les cavités lenticellaires (si l'on remplace la suspension de spores par une solution de bleu de méthylène, toutes les lenticelles de la zone équatoriale présentent des auréoles d'infiltration) et par la réalisation de traumatismes au niveau des voies habituelles d'infestation du parasite.

Ainsi, par rupture contrôlée des barrières mécaniques, on peut accélérer le phénomène d'infestation. Le temps de latence du *Phlyctæna* n'est pas uniquement lié à l'évolution biochimique du fruit au cours de sa maturation. Cette méthode peut être utilisée d'une manière plus générale pour « révéler » rapidement la mycoflore pathogène des fruits à lenticelles.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) C. Moreau, M. Moreau, M.-M. Chollet et G. Bompeix, *Fruits*, 19, n° 9, 1964, p. 507-519.

(2) D. M. Spencer et E. H. Wilkinson, *Plant Pathology*, 9, 1960, p. 49-51.

(3) K. L. Edney, *Ann. Appl. Biol.*, 53, 1964, 119-127.

(4) Travail réalisé avec l'aide du Fonds National de Développement de la Recherche scientifique.

(*Laboratoire de Biologie végétale, C. S. U., Brest, Finistère.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Action de traitements thermiques courts sur la rhizogenèse* in vitro *d'un clone de* Vitis rupestris *court-noué*. Note (*) de Mme **Rose Galzy**, présentée par M. Pierre Lépine.

Des boutures de *Vitis rupestris* court-noué ont été cultivées *in vitro* à 35° pendant des temps inférieurs à 21 jours. Ces traitements, qui ne permettent pas d'obtenir l'élimination du virus, ont cependant une influence sur le mode d'action de celui-ci.

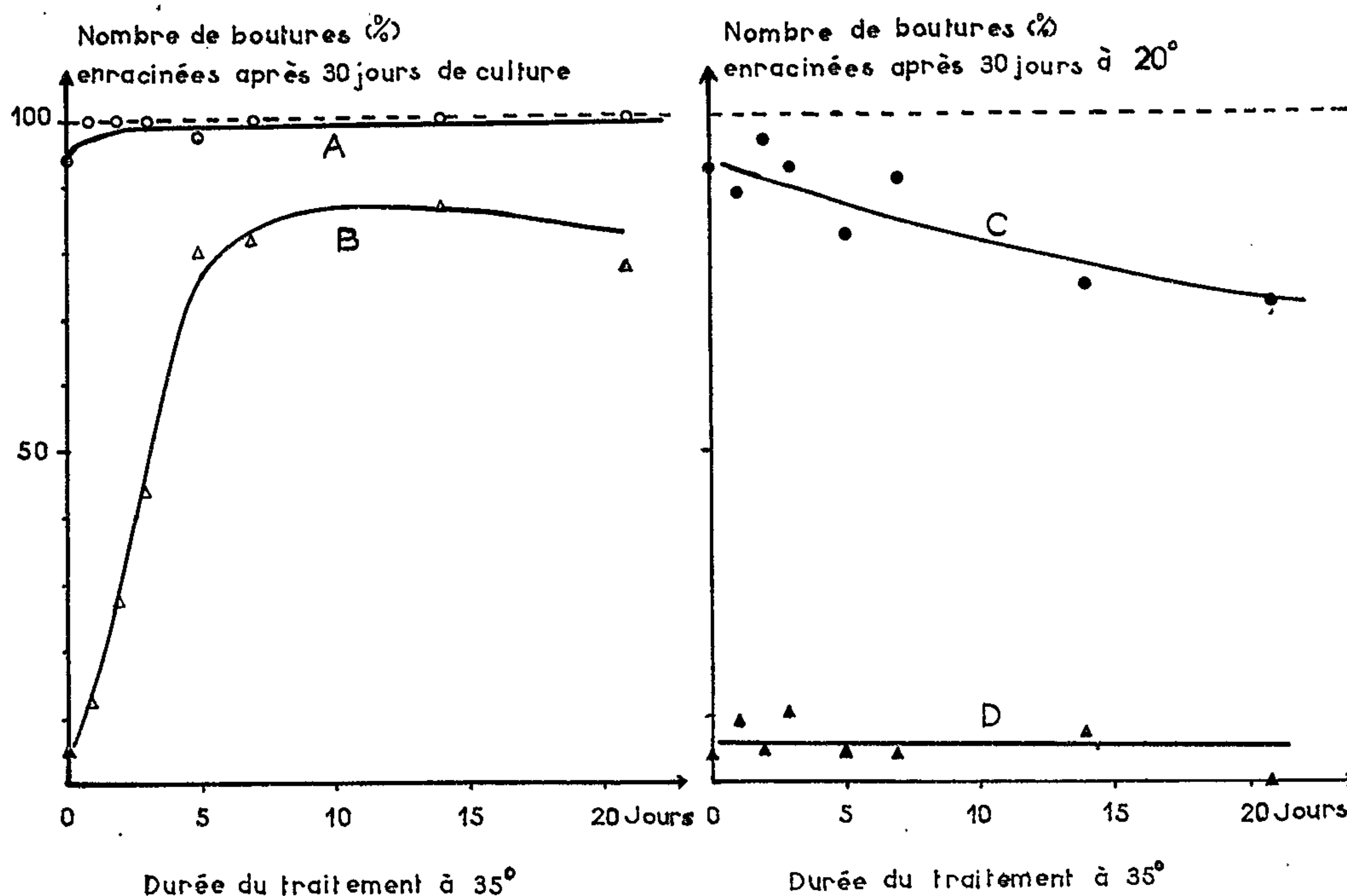
Le virus du court-noué de la Vigne semble pouvoir être détruit à l'intérieur de son hôte par des traitements thermiques. Ainsi, en 1960 des boutures de *Vitis rupestris* (variété du Lot) cultivées *in vitro* ont pu être guéries par 92 jours de culture à 35° [1]. Ramenées à la culture en milieu naturel depuis quatre ans les plantes ainsi traitées n'ont encore présenté aucun symptôme de court-noué.

Ce premier résultat nous a conduit à étudier les modalités de l'élimination du virus par la chaleur en faisant varier systématiquement le temps d'action de la température 35°. Les résultats exposés dans cette Note sont relatifs à des traitements thermiques de courte durée (1 à 21 jours).

Le matériel expérimental a été constitué à partir de bourgeons prélevés sur deux souches de *Vitis rupestris* l'une saine, l'autre gravement court-nouée. Ces bourgeons cultivés stérilement à 20° sur un milieu gélosé nutritif [2] ont fourni des boutures à une feuille plantées elles-mêmes *in vitro* pour être soumises aux différents traitements thermiques. Chacune des trois séries d'expériences réalisées comportait, pour les plantes saines comme pour les plantes court-nouées, d'une part des boutures témoins se développant constamment à 20° et d'autre part des boutures placées dès leur mise en culture et pendant des temps variables (1, 2, 3, 5, 7, 14 et 21 jours) dans une étuve éclairée maintenue à 35°C. Par la suite les plantes étaient ramenées à 20° toujours sous éclairage artificiel et l'étude du développement de leurs racines permettait d'apprécier *a posteriori* l'influence du séjour à 35°. On sait en effet qu'à 20° et *in vitro* la virose provoque chez *Vitis rupestris* une réduction importante de la rhizogenèse qui peut servir de test de l'état sanitaire de la plante [1]. Dans chaque expérience deux tests, utilisant chacun la moitié du matériel végétal, ont été réalisés pour mettre en évidence l'influence de la durée d'exposition à 35°.

Le premier test consistait à placer directement à 20° après la sortie de l'étuve, la moitié des boutures de chaque lot. L'influence de la durée de séjour à 35° était analysée en déterminant pour chaque lot le pourcentage de boutures capables de s'enraciner c'est-à-dire présentant une ou plusieurs racines après 30 jours de culture. Les valeurs moyennes obtenues pour les divers temps de séjour préalable à 35° sont présentées

sur le graphique 1. On constate que dans la plupart des cas les boutures saines traitées ou non à 35° se sont enracinées (courbe A). Au contraire, 6 % seulement des boutures malades se sont enracinées en l'absence de traitement thermique. Mais cette proportion a augmenté très rapidement et de façon régulière avec la durée du séjour à 35°, jusqu'à 7 jours environ (courbe B). De 7 à 21 jours, les pourcentages de boutures enracinées sont restés à peu près constants. Ils ont été en moyenne de 84 %. La culture à 35° a donc modifié de façon importante les possibilités de rhizogenèse



Graphique 1. Graphique 2.

Influence de la durée d'un traitement à 35°
sur l'enracinement *in vitro* de boutures de *Vitis rupestris* sain et court-noué.
Graphique 1. — Pourcentage de boutures enracinées
à la suite du traitement thermique (sans ablation de racines).
○ boutures saines; △ boutures malades.
Graphique 2. — Pourcentage de boutures enracinées à 20°
après l'ablation des racines formées au cours du traitement thermique.
● boutures saines; ▲ boutures malades.

des boutures malades. Il semble qu'à cette température l'action du virus sur la rhizogenèse soit bloquée. Il est à noter que cette inactivation du virus ne se manifeste pas, en général, chez la totalité des boutures. On peut penser que les boutures incapables de s'enraciner à 35° (16 % en moyenne) sont celles dont l'état physiologique a été le plus altéré par la virose. On pourrait également supposer que chez elles, les relations hôte-virus sont différentes et que le traitement thermique ne peut plus avoir d'influence sur le mode d'action du virus. Cependant, dans le cas des boutures sensibles à un séjour de courte durée à la température de 35°

on peut se demander si le traitement thermique intervient d'une manière momentanée en permettant la rhizogenèse en présence du virus ou s'il modifie de façon durable les propriétés de ce virus. C'est pourquoi un second test a été réalisé parallèlement au premier et suivant un protocole analogue.

Ce deuxième test consistait à placer à 20° des boutures de chaque lot après les avoir retaillées à leur partie inférieure de façon à supprimer les racines ou les ébauches de racines formées à 35°. Le pourcentage de boutures capables de former de nouvelles racines à 20° était ensuite noté. La moyenne des résultats obtenus dans les trois expériences est portée sur le graphique 2 en fonction de la durée du séjour préalable à 35°. En ce qui concerne les plantes saines il apparaît tout d'abord que 95 % des boutures témoins (non soumises à la température de 35°) se sont enracinées. Par contre, chez les lots traités à 35° on observe, par comparaison avec le graphique 1 (courbe A), une certaine action dépressive de l'ablation des racines formées pendant le séjour à 35°. Cette action est d'autant plus marquée que le séjour a été plus long. Cependant la rhizogenèse des plantes saines demeure importante puisque la proportion de boutures enracinées est comprise entre 75 et 97 %. Au contraire, les boutures malades cultivées uniquement à 20° ne se sont enracinées que dans 4,5 % des cas. Or, les traitements thermiques préalables de 1 à 21 jours n'ont permis d'obtenir que de 0 à 12 % de boutures capables de donner des racines (courbe D). A la suite de ces traitements la possibilité de former des racines n'a donc pas réapparu chez les plantes malades. Ces résultats permettent de penser que les traitements thermiques de moins de 21 jours ne provoquent pas l'élimination irréversible du virus et ne font que bloquer momentanément l'action de celui-ci sur la différenciation des racines.

Deux observations complémentaires portant sur les lots de boutures non retaillées et chez lesquelles l'initiation des racines s'est donc faite à 35°, viennent d'ailleurs à l'appui de cette hypothèse. On a constaté, d'une part, que toutes les plantes malades traitées de 1 à 21 jours ont présenté, par la suite, les symptômes folliaires du court-noué aussi bien en culture *in vitro* à 20° qu'après leur transfert à la culture en serre. Donc, comme en ce qui concerne la rhizogenèse, la température de 35° agissant pendant un temps court n'a apporté aucune modification durable à l'influence du virus sur la morphologie foliaire. D'autre part, sur des lots de boutures soumises à 35° pendant 1 à 5 jours, des mesures journalières ont été effectuées pour étudier comparativement la croissance à 20° des racines de plantes saines et malades ayant subi le même traitement thermique. Aucune différence significative n'a pu être mise en évidence entre les vitesses de croissance des racines des deux types de plantes. On peut donc penser que le virus, lorsqu'il empêche l'enracinement des boutures, n'agit pas sur la croissance des racines mais exerce une action spécifique sur leur différenciation.

En résumé, la souche de virus du court-noué présente dans le matériel étudié, empêche l'initiation des racines chez les boutures de *Vitis rupestris* cultivées *in vitro* à 20°.

Cette action du virus disparaît lors de la culture à 35°. Il semble que l'inactivation du virus apparaisse après 1 à 2 jours de culture à 35° et atteigne un maximum après 7 jours. Ce phénomène peut alors être observé chez 84 % des boutures, en moyenne. Cependant, pour des séjours à 35° ne dépassant pas 21 jours, cette inactivation n'est que momentanée et disparaît lorsque les plantes sont ramenées à 20°. On assiste alors à la réapparition des différents symptômes du court-noué (notamment le blocage de la rhizogenèse). Le phénomène décrit ici est différent de la guérison qui peut apparaître lors de traitements thermiques plus longs. Il pourrait cependant constituer un stade préliminaire de l'élimination du virus. Il paraît être apparenté à la diminution progressive du pouvoir pathogène observée pour d'autres virus lorsque leur hôte est placé à une température élevée [(3), (4)].

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) R. Galzy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 706.

(2) R. Galzy, *Ann. des Epiph.*, 15, n° 3, 1964, p. 245-256.

(3) R. E. F. Matthews et J. W. Lyttleton *Virology*, 9, 1959, p. 332-342.

(4) C. W. Kuhn, *Virology*, 25, 1965, p. 9-14.

(*Station de Recherches viticoles,*
Centre de Recherches agronomiques du Midi,
École Nationale supérieure agronomique, Montpellier, Hérault.)

ANTHROPOLOGIE. — *Le thorax des Indiens des Andes.*
Note (*) de M. **Jehan Vellard**, présentée par M. Jacques Millot.

Quel que soit leur type racial, altiplanide, andide ou laguide, les populations andines étudiées (838 sujets) vivant en haute altitude, à plus de 3 500 m, présentent des caractères thoraciques uniformes : développement moyen du thorax en largeur et valeurs élevées pour le diamètre antéro-postérieur et la hauteur, entraînant l'élargissement du bassin : le tronc est rectangulaire, l'indice cormique tend à s'élever avec l'altitude. Ces caractères sont atténués dans les populations vivant à une moyenne altitude et ne se retrouvent pas dans les populations indigènes ou métisses vivant en basse altitude.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les principaux types indigènes habitant les Andes de la Bolivie. Dans le travail actuel nous nous occuperons des variations du tronc et du thorax dans ces populations, comparées à d'autres groupes indigènes de l'Amérique du Sud.

Nous avons étudié cinq séries de sujets masculins et adultes, groupant 1184 individus. Toutes les mesures ont été prises au point méso-sternal.

La première série comprend 100 indigènes de type *andide* habitant les hautes régions boliviennes, entre 3 500 et 4 200 m (groupe I) et 110 individus de même type, du Pérou : 64 vivant à 2 000 m à la frontière du Pérou et de l'Équateur (groupe II) et 46 de la côte péruvienne du Nord (groupe III).

La taille dans ces trois groupes est à peu près identique : 1588 mm pour les Boliviens et 1591 pour les Péruviens. L'indice cormique croît avec l'altitude : 51,95 sur la côte (III); 53,79 pour le groupe II et 54,08 pour le groupe I de Bolivie.

Le diamètre thoracique transverse est à peu près identique dans les trois groupes : 17,73 (I); 17,62 (II) et un peu plus bas sur la côte, 17,05. Le diamètre antéro-postérieur est plus fort en altitude : 13,53 (I), 13,25 (II) et 12,63 sur la côte. La hauteur du thorax, appréciée d'après la hauteur du sternum, croît avec l'altitude : 12,47 (I); 11,64 à 2 000 m (II) et 11,31 sur la côte. La circonférence thoracique passe de 56,34 en Bolivie à 55,22 à 2 000 m et à 54,26 au niveau de la mer. Le volume thoracique calculé vaut 12 018 cm^3 (I); 11 071 (II) et 10 280 sur la côte. La largeur des épaules décroît en même temps que l'altitude : 23,33 (I) et 22,50 dans les deux autres groupes. Les variations de la hauteur du thorax se répercutent sur la largeur du bassin, plus large et plus bas chez les individus des régions élevées : 17,10 (I); 17,02 à 2 000 m et 16,74 sur la côte. L'indice acromio-illiaque varie de 73,36 (I) à 75,5 (II) et 75,2 sur la côte.

La deuxième série est formée par 550 *altiplanides* du haut-plateau bolivien vivant entre 3 500 et 4 200 m.

La taille est un peu plus élevée que chez les andides, 1603 mm. Le tronc est un peu plus court, 53,45, que chez les andides vivant à la même altitude; l'indice cormique est un peu plus élevé dans un groupe de 170 individus de la région du lac Titicaca : 54,39. Le diamètre thoracique transverse est un peu différent des andides d'altitude, 17,41, ainsi que le diamètre antéro-postérieur, 13,34. La hauteur du sternum est 12,09. La circonférence thoracique vaut 55,54 et le volume thoracique calculé 11 685 cm^3.

La largeur des épaules est un peu plus faible, 22,53, mais la largeur du bassin est identique, 17,09. L'indice acromio-illiaque vaut 75,85.

Le tronc des altiplanides est un peu plus court et plus rectangulaire que celui des andides vivant à la même altitude, mais les valeurs thoraciques ainsi que la forme du bassin sont presque identiques.

La troisième série est constituée par 20 ourou-chipayas (groupe I) représentants de la race *laguide* et 44 individus métis ourou aymaras (groupe II), tous habitant aux alentours de 4 000 m.

La taille est plus basse chez les ourou-chipayas, 1582 mm; plus élevée, 1611 mm, chez les métis. L'indice cormique s'abaisse à 52,58 dans le groupe I et est légèrement plus élevé, 52,87 dans le second groupe.

Les trois diamètres thoraciques sont presque identiques à ceux des séries antérieures de haute altitude : transverse, 17,24 (I) et 17,15 (II); antéro-postérieur, 13,23 et 13,36; hauteur sternale, 12,91 et 12,65; circonférence thoracique, 55,43 et 56,07. Volume thoracique calculé, 11 656 et 12 164 cm^3; la différence de taille explique ce chiffre plus élevé chez les métis.

Le diamètre du tronc n'offre pas non plus de grandes différences avec les séries antérieures d'altitude : bi-acromial, 22,62 et 22,78; largeur du bassin, 17,23 et 16,98; indice acromio-illiaque, 76,17 et 74,53.

Bien que d'origine très différente des andides et des altiplanides dont ils se distinguent par une série de caractères somatiques, les ourous-chipayas s'en rapprochent par leur morphologie thoracique. L'indice cormique, plus bas que chez leurs voisins des Andes, est cependant supérieur à celui des groupes laguides des régions basses.

Une quatrième série comprend 124 soldats (groupe I) du centre du Pérou (Huancayo) vivant entre 3 000 et 3 400 m; 99 soldats (groupe II) de la côte du Pérou (région de Lima) appartenant à un régiment très sportif, et 25 étudiants (groupe III) de Lima, métis de blancs et d'indigènes. Les soldats de Huancayo présentent des caractères andides, croisés avec d'autres groupes indigènes.

La taille, presque identique à celle des andides dans le groupe I (1591 mm) se relève sur la côte : 1647 (II) et 1671 (III). L'indice cormique est bas : 52,87 (I), 51,65 (II) et 51,48 (III). Le diamètre transverse du thorax est peu différent des séries antérieures : 18,39, 17,17 et 17,13. Par contre, le diamètre antéro-postérieur est bien plus faible sur la côte : 13,24, 12,35

et 11,96. La hauteur du sternum est bien moindre que dans les séries précédentes : 11,58, 11,13 et 10,90. La circonférence thoracique bonne à 3 000 m (58,11), diminue sur la côte, 54,28 et surtout chez les étudiants, 52,22. Le volume thoracique calculé est également plus faible : 10 936, 10 544 et 10 621, surtout en tenant compte de la taille plus élevée des deux derniers groupes. Le tronc est moins large : bi-acromial, 22,82, 22,84 et 21,74. Le bassin, surtout, est différent : 16,95, 16,93 et 16,06. L'indice acromio-illiaque s'abaisse : 74,27, 73,24 et 73,37.

Une dernière série est formée par 112 indiens de la région amazonique; 74 chasseurs forestiers du groupe yagua-witoto et 14 cocamas de l'Amazonie péruvienne; 24 mocétènes du Haut-Béni en Bolivie. Les résultats au point de vue thoracique sont assez uniformes pour être étudiés globalement.

La taille est basse, en moyenne 1554 mm; l'indice cormique est moyen, 53,43. Le diamètre thoracique transverse est encore peu différent des autres séries : 17,45; mais le thorax est bien moins profond, 12,87, et le sternum plus bas, 11,17. La circonférence thoracique vaut 54,91. La largeur des épaules est bonne, 22,22, mais le bassin est plus étroit que dans les séries antérieures, 16,52. L'indice acromio-illiaque, 72,39, indique un tronc intermédiaire.

(*) Séance du 28 juin 1965.
(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 227.

(*Institut Bolivien de Biologie d'Altitude, La Paz, Bolivie.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Comparaison des échanges de sodium chez un Téléostéen euryhalin (le Flet) et un Téléostéen sténohalin (le Serran) en eau de mer. Importance relative du tube digestif et de la branchie dans ces échanges.* Note (*) de MM. **René Motais** et **Jean Maetz** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

La quantité de sodium absorbée à travers le tube digestif et excrétée à travers la branchie a été mesurée chez le Flet (0,6 méquiv/h/100 g) et le Serran (0,3 méquiv/h/100 g) par une technique non isotopique. Elle ne représente qu'une petite fraction de l'intensité des échanges de sodium entre le poisson et l'eau de mer, mesurés par les techniques isotopiques 2,6 et 3,1 méquiv/h/100 g (respectivement chez le Flet et le Serran). La quantité de sodium excrétée correspond en fait à la différence entre un flux entrant et un flux sortant branchial.

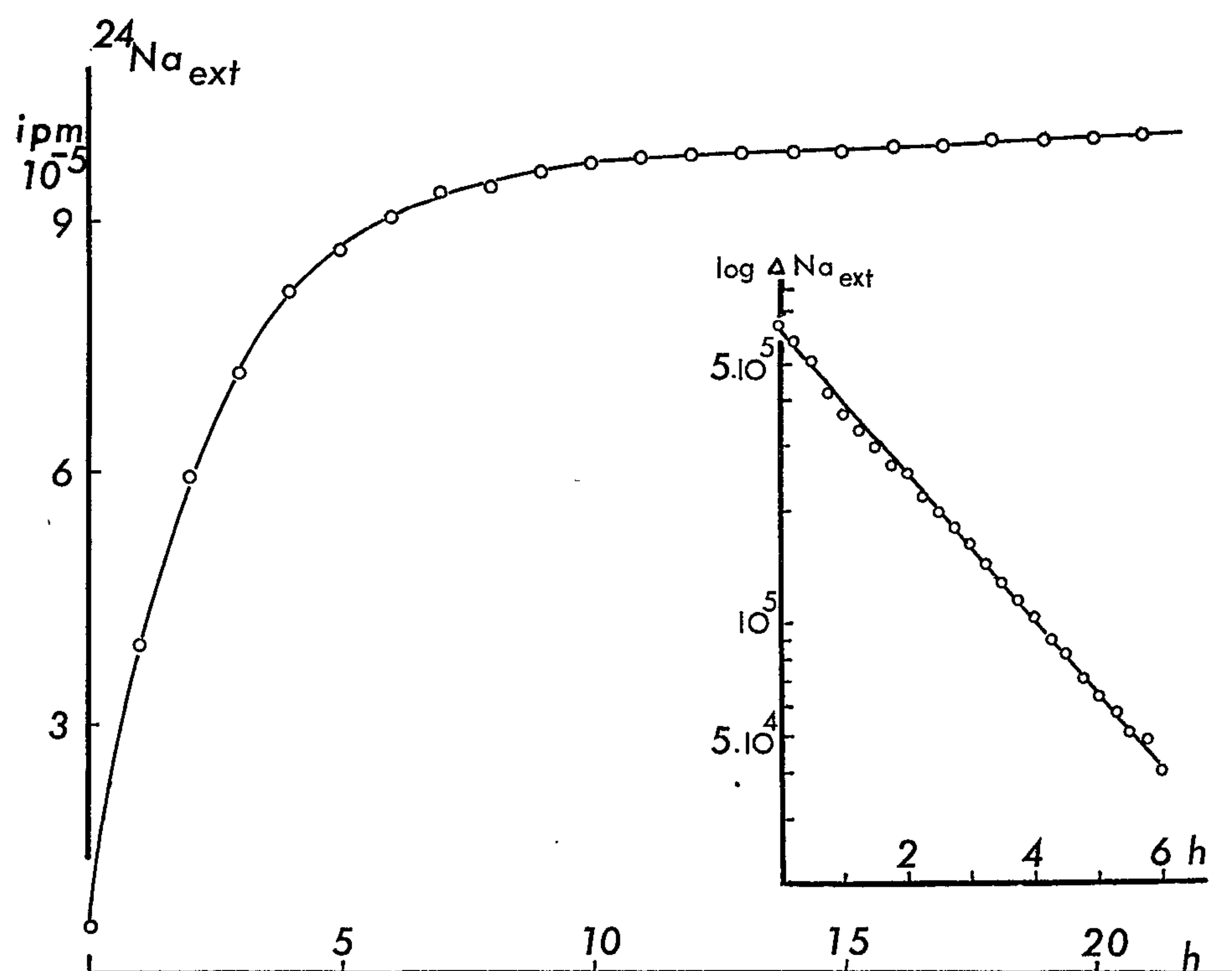
Smith (2) a montré que les Téléostéens marins compensent le déséquilibre de leur balance hydrique en buvant de l'eau de mer. Le chlorure de sodium absorbé avec l'eau de mer à travers la muqueuse intestinale est excrété par les branchies.

Le présent travail est destiné à comparer l'importance de ce « transit » pour le sodium avec l'intensité des échanges mesurés avec ^{24}Na chez un poisson euryhalin *Platichthys flesus* (70 à 305 g) et un poisson sténohalin *Serranus scriba* (30 à 80 g). Toutes les expériences ont été effectuées à la température de 15 à 18°C.

La mesure du volume d'eau de mer absorbé en fonction du temps a été réalisée selon la technique de Smith (2). On trouve $1{,}0 \pm 0{,}15$ ml/h/100 g (moyenne et erreur standard de la moyenne pour quatre animaux) pour le Flet et 0,5 pour chacun des deux Serrans étudiés. Ces valeurs sont comparables à celles données par Smith pour *Myoxocephalus* et *Anguilla*. Connaissant la quantité de sodium absorbée avec l'eau de mer et celle qui reste dans le tube digestif à la fin de l'expérience, on déduit le taux d'absorption intestinale : $0{,}58 \pm 0{,}09$ méquiv/h/100 g pour le Flet et 0,27 ou 0,28 chez le Serran. L'excrétion urinaire du sodium mesurée après cathétérisme de l'orifice urinaire dans des expériences indépendantes (3) est de l'ordre de 0,003 méquiv/h/100 g pour un débit urinaire moyen de 0,05 ml/h/100 g aussi bien pour le Flet que pour le Serran. Ceci confirme que le rein ne joue qu'un rôle négligeable dans la balance hydrominérale.

La mesure *in vivo* des flux unidirectionnels à travers les membranes biologiques séparant les milieux externe et interne nécessite la connaissance préalable du « volume de distribution » du traceur utilisé dans l'animal ou encore de celle de la masse de l'électrolyte échangeable, produit du volume de distribution par la concentration de l'électrolyte dans le plasma. Ces déterminations ont été effectuées chez le Flet et nous avons admis que ce volume était identique chez le Serran. Une technique consiste à injecter au poisson une quantité connue de radiosodium; 1 à 2 h après on mesure

la quantité de radiosodium libérée dans l'eau de mer externe et la radioactivité du plasma après prélèvement du sang par ponction caudale. On en déduit l'espace sodium qui a été trouvé égal à $34 \pm 3,5$ ml pour 100 g de poids corporel (huit animaux). Une seconde technique décrite par Maetz ([4]) a donné pour le Flet, après 24 h de séjour en eau douce marquée avec ^{24}Na, un espace de distribution de $32 \pm 1,85$ (cinq animaux) comparable à celui de *Carassius*. Nous avons adopté la valeur de 33 ml/100 g



A gauche : Quantité de ^{24}Na apparue (en i. p. m.) dans le milieu externe en fonction du temps (en h). (Expériences des 23 et 24 novembre 1964; Serran, 45 g; volume extérieur : 350 ml.)

A droite : Analyse graphique de la courbe expérimentale. On reporte de 15 en 15 mn, pendant une durée totale de 8 h le logarithme du flux sortant radioactif (ici, la radioactivité apparue pendant un intervalle de temps choisi égal à 2 h). La pente de la droite obtenue est λ_1 au facteur de conversion des logarithmes à base 10 en logarithmes népériens près. D'autres méthodes de résolutions portant sur l'ensemble de la courbe expérimentale peuvent être utilisées. Elles donnent la même valeur de λ_1 à quelques pour-cent près.

pour tous les Flets quel que soit le milieu d'adaptation. Cependant, une série d'expériences complémentaires réalisées avec la technique de Maetz ([4]) a montré que si la mesure de l'espace était effectuée très peu de temps après l'introduction de l'isotope, l'espace apparent de distribution était significativement plus faible. Il a été trouvé égal à $19 \pm 2,3$ ml/100 g après 30 mn. La valeur de 20 ml a été utilisée pour les calculs du flux entrant (expériences de 30 mn).

Pour mesurer le flux entrant de sodium, le poisson est placé pendant 30 mn dans de l'eau de mer additionnée de ^{24}Na. Il est rincé ensuite dans de l'eau de mer non marquée (quelques secondes), puis un échantillon de sang est prélevé. Chez le Flet, le liquide intestinal a été également recueilli après le sacrifice du poisson. On détermine la radioactivité du plasma, de l'eau de mer et éventuellement du liquide intestinal ainsi que la concentration du sodium de ces milieux. Le flux entrant de sodium est calculé en divisant le flux entrant radioactif horaire par la radioactivité spécifique du sodium externe. Le flux entrant de ^{24}Na est le produit de l'espace apparent de distribution (20 ml) par la concentration du ^{24}Na plasmatique auquel il faut ajouter un facteur de correction qui tient compte du flux sortant de ^{24}Na pour la durée de l'expérience. Les flux entrants sont de $2,4 \pm 0,08$ méquiv/h/100 g chez le Flet (moyenne et erreur standard de la moyenne pour huit animaux) et de $2,9 \pm 0,18$ (quatre animaux) chez le Serran. On constate que chez les deux espèces le flux entrant de sodium est 5 à 10 fois supérieur au taux d'absorption intestinale de sodium. Cette observation a été confirmée pour le Flet par la comparaison des radioactivités spécifiques du milieu externe (EM), du plasma (P) et du liquide intestinal (I) à la fin des huit expériences de flux entrant. On constate que

$$\frac{\text{EM}}{\text{I}} = 6,1 \pm 0,68 \quad (\text{P} < 0,001); \qquad \frac{\text{EM}}{\text{P}} = 3,4 \pm 0,20 \quad (\text{P} < 0,001)$$

et

$$\frac{\text{P}}{\text{I}} = 1,9 \pm 0,25 \quad (\text{P} < 0,02).$$

Le ^{24}Na plasmatique ne peut donc avoir comme précurseur celui du tube digestif. Les interprétations de Mullins [5], House [6] ou Gordon [7] consistant à admettre que la totalité du flux entrant radioactif est d'origine intestinale semblent donc erronées; au demeurant cette hypothèse conduirait à admettre un taux d'absorption d'eau de mer trop élevé (4 à 6 ml/h/100 g). D'autre part, une expérience réalisée chez le Serran a montré que le flux entrant des animaux dont la peau de l'abdomen et de la queue est recouverte d'une fine membrane de caoutchouc imperméable est comparable à celui des témoins (3,10 et 3,65 contre 2,4 et 3,5 méquiv/h/100 g). La composante essentielle du flux entrant de sodium passe donc probablement par la branchie.

Une seconde technique permet d'évaluer indépendamment l'intensité des échanges de sodium d'un poisson en équilibre avec l'eau de mer. Elle consiste à mesurer la fraction de la masse de sodium échangeable renouvelée par heure. Cette masse est le produit du volume de distribution (ici 33 ml/100 g) par la concentration du sodium plasmatique (168 méquiv/l en moyenne chez le Flet et 169 méquiv/l pour le Serran) [8], soit 5,6 méquiv/100 g pour le Flet et 6,2 pour le Serran.

Le poisson reçoit une injection initiale de ^{24}Na, puis il est placé dans un aquarium en circuit fermé pour une durée de 20 h ou plus. Le circuit comprend un système thermorégulateur et un compteur β ou γ à circulation liquide. La radioactivité apparaissant dans le bain est transcrite à intervalles de temps réguliers sur une machine imprimante (Maetz) ([9]). La courbe d'apparition (*voir* la figure) correspond à la somme de fonctions exponentielles :

$$Q = Q_1(1 - e^{-\lambda_1 t}) + Q_2(1 - e^{-\lambda_2 t})$$

caractéristiques d'un système de trois compartiments en parallèle (Solomon) ([10]). La première fonction représente les échanges entre la masse de sodium échangeable et le milieu externe. L'analyse de la partie initiale de la courbe permet de déterminer le décrément logarithmique λ_1 correspondant à la fraction échangée par heure. Cette fraction est de $0,47 \pm 0,049$ (dix animaux) chez le Flet et de $0,50 \pm 0,10$ (cinq animaux) chez le Serran ([11]). De ces chiffres se déduisent les flux unidirectionnels : $2,6 \pm 0,27$ et $3,1 \pm 0,61$ méquiv/h/100 g. Ces nombres incluent dans les échanges la composante branchiale et intestinale du flux entrant qui est égale à la totalité du flux sortant branchial. Ils ne sont pas significativement différents de ceux que donnent la mesure directe du flux entrant.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) Collaboration technique de R. Tanguy.

([2]) W. H. Smith, *Amer. J. Physiol.*, 93, 1930, p. 480-505.

([3]) Travail en cours effectué par B. Lahlou.

([4]) J. Maetz, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1085-1099.

([5]) L. J. Mullins, *Acta Physiol. Scand.*, 21, 1950, p. 303-314.

([6]) C. R. House, *J. exp. Biol.*, 40, 1963, p. 87-104.

([7]) M. S. Gordon, *Biol. Bull.*, 124, 1963, p. 45-55.

([8]) R. Motais, F. Garcia Romeu et J. Maetz, *Comptes rendus*, 261, 1965 (*à paraître*).

([9]) J. Maetz, *B. I. S. T.*, 86, 1964, p. 11-70.

([10]) A. K. Solomon, *Compartmental Methods of Kinetic analysis*, in *Mineral Metabolism*, C. F. Comar and F. Bronner, Academic Press, New-York, 1960, p. 119-167.

([11]) R. Motais et J. Maetz (*Gen. Comp. Endocr.*, 4, 1964, p. 210-224), utilisant une technique analogue mais selon des modalités différentes (étude de l'évolution de la radioactivité du Flet en fonction du temps) avaient analysé les courbes expérimentales comme correspondant à une seule fonction exponentielle. L'amélioration des moyens de détection permet à présent de poursuivre ces expériences pendant 2 ou 3 jours au lieu de 12 h. Dans ces conditions, il apparaît nécessaire de tenir compte d'un second terme exponentiel. Le calcul des fractions renouvelées donne $0,45 \pm 0,030$ (six expériences), valeur identique à celle trouvée plus haut, contre 0,26, nombre publié précédemment.

(*Groupe de Biologie marine du Département de Biologie,*
Commissariat à l'Énergie atomique,
Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets comparés de l'α-tocophérol, de l'œstradiol et de la progestérone sur le tractus génital femelle du Hamster doré.* Note (*) de M. **Jean-Claude Czyba**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Hamster doré ovariectomisé, la vitamine E exerce, à la dose de 10 mg par jour pendant 7 jours, un effet œstro-progestéronique qui se traduit par l'obtention de déciduomes traumatiques microscopiques et par la mucification de l'épithélium vaginal; à la dose quotidienne de 100 mg, l'effet œstrogénique devient prédominant et entraîne la stratification et la kératinisation de l'épithélium vaginal.

L'intervention de la vitamine E dans le conditionnement gravidique est couramment admise depuis les premières observations d'Évans et Bishop ([1]) qui ont noté une diminution du taux des implantations chez la

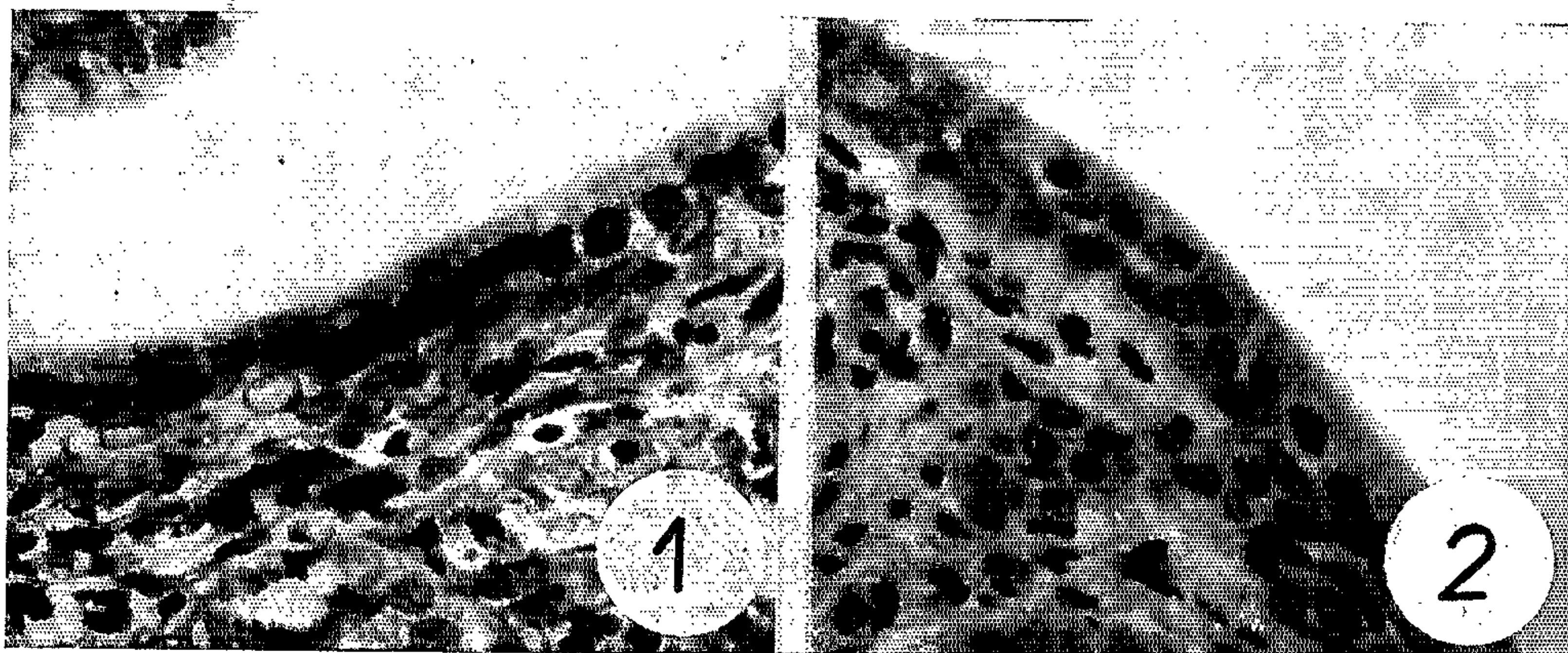


Fig. 1. — Muqueuse vaginale de Hamster castré. Épithélium cubique bistratifié.

Fig. 2. — Muqueuse vaginale de Hamster castré et traité par la progestérone à la dose quotidienne de 1 mg. Épithélium cubique bistratifié.

Rate carencée en vitamine E, et celles de Varangot ([2]) qui a montré l'élévation du taux du tocophérol sanguin au cours de la grossesse. Diverses théories ont été proposées pour expliquer le rôle heureux de la vitamine E sur le maintien de l'équilibre gravidique.

Pour Staehler et Hopp ([3]), la vitamine E, employée seule, exercerait une action « progestomimétique » qui se traduit par la formation d'une dentelle utérine chez la Lapine impubère; ce résultat n'a cependant pas été obtenu par Kehl et Douard [([4]), ([5])] qui estiment que la vitamine E ne joue qu'un rôle potentialisateur de la progestérone. Administré à fortes doses, le tocophérol n'a d'ailleurs pas permis à Richter ([6]) de provoquer la formation du déciduome expérimental chez la Ratte castrée.

L'α-tocophérol posséderait, au contraire, d'après Albrieux et coll. ([7]), une propriété œstrogénique; son administration provoquant l'ouverture du vagin chez la Rate impubère et l'œstrus chez la Ratte adulte castrée. Cet effet œstrogénique n'a pas été retrouvé par d'autres auteurs [([4]), ([8])].

Enfin, certains ont pu penser que la vitamine E possède des propriétés androgéniques ([9]), stimule les sécrétions gonadotropes hypophysaires ([10]), exerce un effet gonadotrophique chez l'animal hypophysectomisé ([9]), stimule directement le follicule ovarien et sensibilise l'endomètre à l'action des hormones sexuelles ([11]).

L'examen de ces données contradictoires nous a incité à rechercher l'effet hormonal de la vitamine E chez le Hamster doré femelle. Chez cette espèce, en effet, l'épithélium vaginal est particulièrement sensible à l'action



Fig. 3. — Muqueuse vaginale de Hamster au 12e jour de la gestation. Épithélium cylindrique mucifié.

Fig. 4. — Muqueuse vaginale de Hamster castré et traité par la vitamine E, à la dose quotidienne de 10 mg. Épithélium cylindrique mucifié.

des hormones sexuelles [([12]), ([13]), ([14])] et la décidualisation de l'endomètre est réalisable avec de faibles doses de progestérone ([15]) et n'est entravée que par de fortes doses d'œstrogène ([16]).

Matériel et méthode. — Nous avons utilisé 25 femelles adultes, âgées de 6 mois à 1 an. Tous les animaux (à l'exception d'une femelle en gestation) ont subi une ovariectomie bilatérale, une semaine avant le début de l'expérimentation.

Dans un premier groupe, 12 femelles ont été traitées par des injections quotidiennes de 10 mg de *d-l-α*-tocophérol en solution huileuse. Au moment de la première injection, un fil de coton a été placé dans la lumière d'une corne utérine. Les animaux ont été sacrifiés le 7e jour de ce traitement et nous avons pratiqué l'examen histologique de coupes sériées de l'utérus traumatisé et de coupes effectuées au niveau du tiers postérieur du vagin.

Après analyse des premiers résultats, nous avons repris notre expérimentation chez un groupe de six hamsters, en portant les doses de vitamine E à 100 mg par jour.

Dans un troisième groupe de sept animaux, deux femelles n'ont reçu aucun traitement après la castration, deux animaux ont reçu des injections quotidiennes de 10 μg de benzoate d'œstradiol, deux autres ont été traités par la progestérone à la dose de 1 mg par jour, enfin, une femelle non castrée a été sacrifiée au 12e jour de la gestation. Ce protocole est inspiré des recherches de M. Klein [(12), (13), (14)] sur le conditionnement hormonal de la structure de l'épithélium vaginal du Hamster doré.

Résultats. — Nous avons retrouvé, au niveau du vagin des animaux du troisième groupe, les données recueillies par M. Klein : épithélium

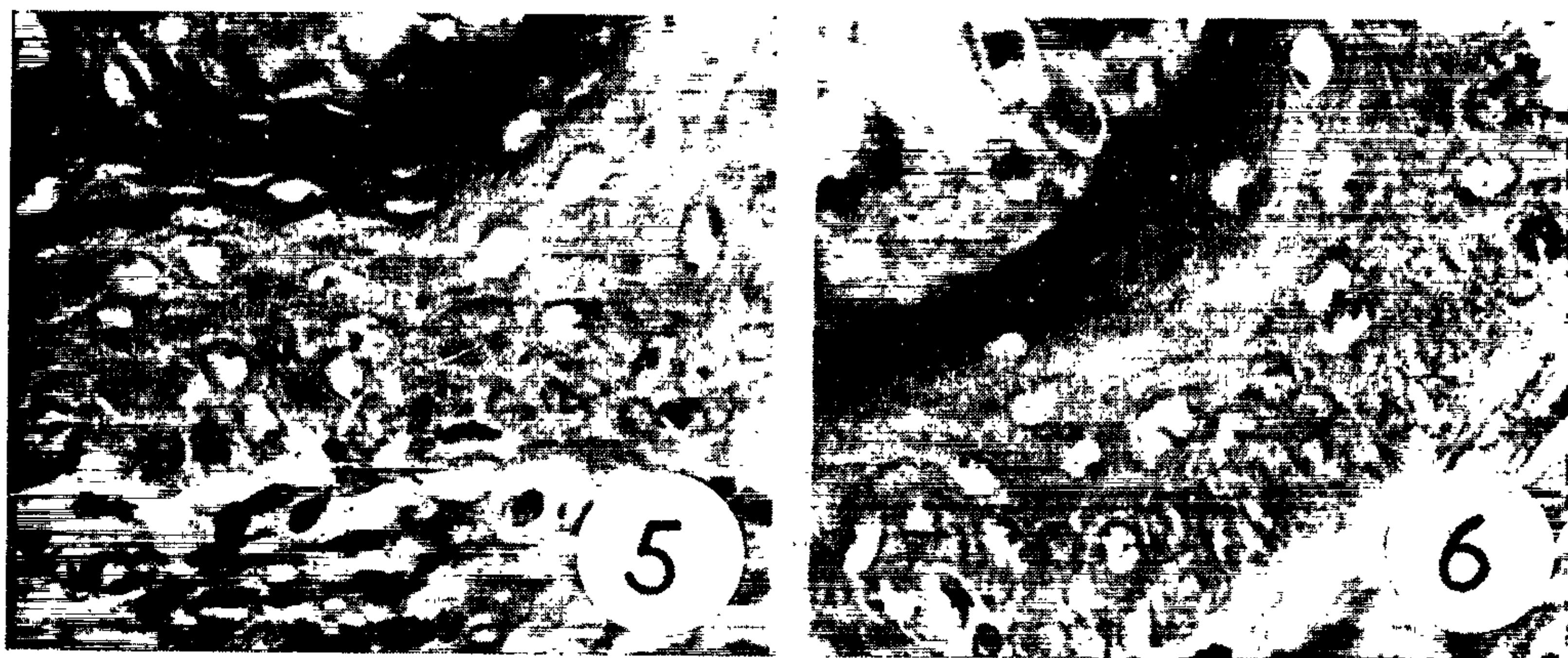


Fig. 5. — Muqueuse vaginale de Hamster castré et traité par le benzoate d'œstradiol à la dose quotidienne de 10 μg. Épithélium pavimenteux, stratifié, kératinisé.

Fig. 6. — Muqueuse vaginale de Hamster castré et traité par la vitamine E à la dose quotidienne de 100 mg. Épithélium pavimenteux, stratifié, kératinisé recouvert de débris de cellules mucifiées.

constitué par des cellules cubiques reposant sur une couche de cellules basales aplaties, chez le castrat (*fig.* 1) et chez la femelle castrée et traitée par la seule progestérone (*fig.* 2); épithélium cylindrique entièrement mucifié, au 12e jour de la gestation (*fig.* 3); épithélium stratifié et kératinisé chez la femelle castrée et traitée par l'œstradiol (*fig.* 5).

Chez les animaux traités par la vitamine E à la dose de 10 mg par jour, nous avons observé une hypertrophie notable de l'endomètre. Le chorion est le siège d'un œdème plus ou moins important; il est hypervascularisé, riche en cellules et contient de nombreuses glandes. L'épithélium utérin est, par endroits, constitué de plusieurs assises cellulaires et les mitoses y sont fréquentes. Une petite réaction déciduale s'est produite chez cinq femelles. L'épithélium vaginal est formé d'une couche de cellules cylindriques mucifiées (*fig.* 4).

Chez les animaux traités par des doses quotidiennes de 100 mg de vitamine E, l'utérus est également hypertrophié, mais le chorion contient plus de vaisseaux et moins de glandes que chez les femelles du groupe précédent. L'épithélium utérin présente un aspect dégénératif; de nombreuses cellules sont en voie d'élimination. Nous n'avons pas observé de réaction déciduale. L'épithélium vaginal est pluristratifié, pavimenteux, kératinisé, tapissé extérieurement de débris de cellules mucifiées (*fig.* 6).

Commentaire. — La vitamine E, à la dose quotidienne de 10 mg, nous a permis de réaliser de petits déciduomes expérimentaux. Elle exerce donc un effet progestomimétique discret, mais l'aspect de l'endomètre et surtout de l'épithélium vaginal évoque également une action œstrogénique. La mucification des cellules vaginales ne s'observe en effet, chez le Hamster doré, qu'au cours de la gestation ou, chez la femelle castrée, après administration *conjointe* de progestérone et d'œstrogène.

Administrée à raison de 100 mg par jour, la vitamine E n'a pu réaliser le conditionnement du déciduome et la structure de l'épithélium vaginal révèle la prédominance de l'effet œstrogénique.

Nous pensons pouvoir conclure que, chez la femelle de Hamster doré castrée, l'α-tocophérol exerce un effet œstro-progestéronique lorsqu'il est administré à la dose de 10 mg par jour; lorsque la dose quotidienne atteint 100 mg l'effet œstrogénique devient prédominant [17].

(*) Séance du 28 juin 1965.

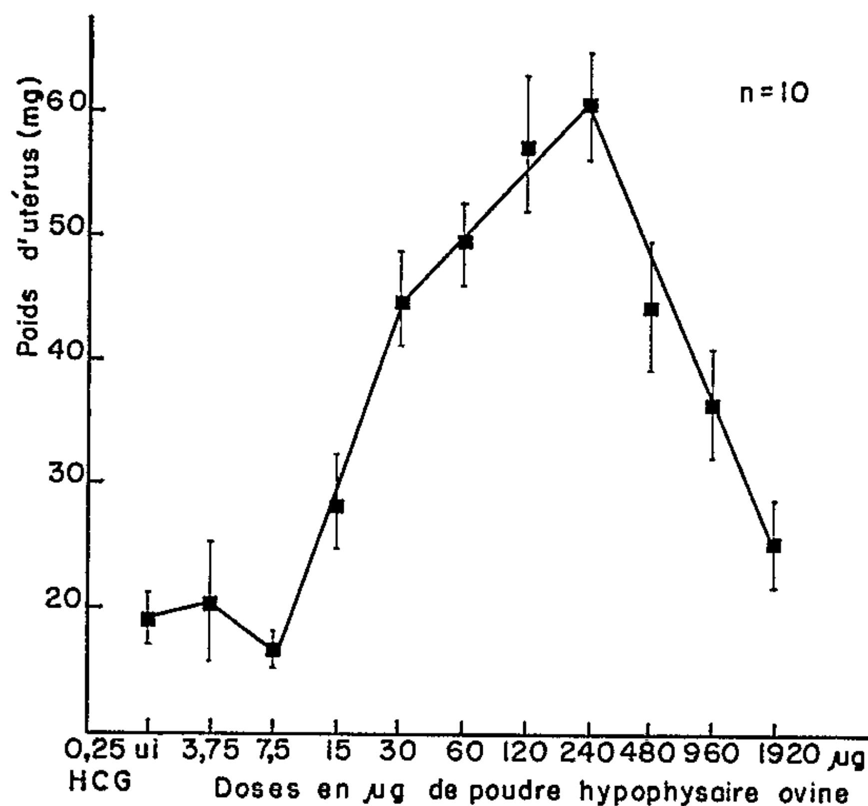
(1) H. Evans et K. J. Bishop, *Science*, 56, 1922, p. 650.
(2) J. Varangot, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 691.
(3) F. Staehler et W. Hopp, *Klin. Wschr.*, 21, 1942, p. 58.
(4) R. Kehl et T. Douard, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1151.
(5) R. Kehl et T. Douard, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1161.
(6) K. Richter, *Wien. Med. Wschr.*, 97, 1947, p. 281.
(7) A. S. Albrieux, J. C. Estefan et R. Gonzalez, *Arch. Clin. e Instit. Endocrinol.*, Montevideo, 3, 1946, p. 163.
(8) A. L. Bacharach et M. R. A. Chance, *J. Endocrinol.*, 2, 1940, p. 163.
(9) E. Levin, J. F. Burns et V. K. Collins, *Endocrinology*, 49, 1951, p. 289.
(10) F. Verzar, *Ztschr. f. Vitaminforsch.*, 1, 1932, p. 116.
(11) N. Vaglio, *Archiv. di Ost. e Gin.*, 54, 1949, p. 82.
(12) M. Klein, *Proceed. Roy. Soc.*, Londres, série B, 124, 1937, p. 23.
(13) M. Klein, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 918.
(14) M. Klein, *C. R. Ass. Anat.*, 1938, p. 247.
(15) J. C. Czyba, M. Chiris et P. Dubois, *J. Physiol.*, 55, 1963, p. 132.
(16) J. C. Czyba, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5628.
(17) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Begule, biologiste adjointe au C. N. R. S.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, 8, avenue Rockefeller, Lyon, Rhône.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude critique du dosage de l'hormone folliculo-stimulante par la méthode d'Igarashi et Mc Cann.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine de Reviers** et M. **Pierre Mauléon**, présentée par M. Robert Courrier.

La méthode proposée par Igarashi et Mc Cann utilisant l'augmentation du poids utérin de souris immature se révèle très sensible non seulement à FSH, mais aux hormones LH, prolactine et GH; elle ne peut donc être utilisée pour doser l'activité FSH.

La méthode la plus utilisée pour doser l'hormone folliculo-stimulante (FSH) est certainement celle préconisée par Steelman et Pohley [1]. Cette technique est en effet, dans certaines conditions, spécifique de FSH; mais sur les rattes Wistar de la souche 03 de Jouy-en-Josas, 140 μg de FSH-NIH-S_1 [2] constitue la dose-seuil. Aussi cette méthode est-elle difficilement utilisable lorsqu'il s'agit de détecter des quantités très faibles de FSH. C'est pourquoi Igarashi et Mc Cann [3] ont proposé récemment une modification de la méthode classique utilisant l'augmentation du poids de l'utérus, en ajoutant de faibles quantités d'hormone chorionique humaine (HCG). La sensibilité serait alors 10 à 30 fois supérieure à celle de la méthode de Steelman et Polhey. Des critiques [4] ont cependant été formulées au sujet de la spécificité du dosage.



Graphique 1. — Courbe de poids d'utérus de souris de 22 jours (souche SWISS/Rb) après injection d'une poudre antéhypophysaire ovine.

Une méthode de dosage biologique des hormones gonadotropes n'est valable que si elle est sensible, précise et spécifique; nous avons voulu voir si la nouvelle méthode répondait à ces conditions.

La technique d'Igarashi et Mc Cann a été suivie très exactement pour cette étude effectuée sur des souris de souches SWISS/Rb ([5]), NMRI et BALB/c.

1° La méthode est aussi sensible que les auteurs l'affirment.

Une augmentation du poids utérin significativement plus élevée que celle des témoins ayant reçu 0,25 U. I. de HCG est obtenue après injection de 3,6 μg (souche NMRI et BALB/c) et 3 μg (souche SWISS/Rb) de $FSH\text{-}NIH\text{-}S_1$. Toutefois cette sensibilité dépend de l'âge de la souris (tableau I).

TABLEAU I.

Variation du poids d'utérus de souris (souche SWISS/Rb) en milligrammes, à différents âges, après injection de 0,25 U. I. d'HCG et différentes doses de FSH et de LH.

			Substances dosées.					
			FSH (μg).			LH (μg).		
Age (jours).	Poids corporel moyen.	HCG 0,25 U. I.	3.	6.	12.	2,5.	10.	Nombre d'animaux.
15...	9,3 ± 0,3	8,4 ± 0,4	9,9 ± 0,5	20,6 ± 4,9	15,8 ± 2,8	20,1 ± 3,1	13,0 ± 1,5	7
17...	9,9 ± 0,3	8,8 ± 0,6	15,0 ± 1,6	19,2 ± 4,2	26,6 ± 5,2	31,9 ± 5,4	17,7 ± 3,6	8
19...	10,2 ± 0,3	12,7 ± 1,0	16,1 ± 2,8	19,4 ± 3,2	23,9 ± 3,4	39,1 ± 2,4	17,0 ± 0,4	9
21...	12,3 ± 0,4	15,8 ± 2,2	19,1 ± 1,8	29,5 ± 2,5	42,6 ± 3,3	35,8 ± 5,8	19,4 ± 1,6	9
23...	14,6 ± 0,3	16,3 ± 3,3	22,8 ± 3,2	36,1 ± 5,3	58,5 ± 2,4	45,7 ± 5,0	22,8 ± 3,6	9
25...	16,2 ± 0,4	33,8 ± 6,7	34,7 ± 10,4	48,6 ± 8,9	48,1 ± 7,0	46,5 ± 6,6	21,8 ± 5,5	8
27...	17,7 ± 0,4	40,8 ± 10,8	29,0 ± 8,1	63,8 ± 6,4	-	48,8 ± 9,2 (*)	28,6 ± 4,9 (**)	8

(*) Animaux ayant reçu 0,625 μg de LH.
(**) Animaux ayant reçu 2,5 μg de LH.

2° La mauvaise précision du dosage provient surtout de la faible pente des droites de réponse.

Il existe une relation linéaire entre le poids utérin (y) et le logarithme de la dose de $FSH\text{-}NIH\text{-}S_1$ (x) dans les trois souches utilisées; par exemple pour les souris de la souche SWISS/Rb, cette droite de réponse est $y = 18,5\,x + 17,5$ pour des doses comprises entre 3 et 12 μg de $FSH\text{-}NIH\text{-}S_1$.

Cette linéarité de la réponse n'existe que pour des animaux de 21 à 23 jours (tableau I).

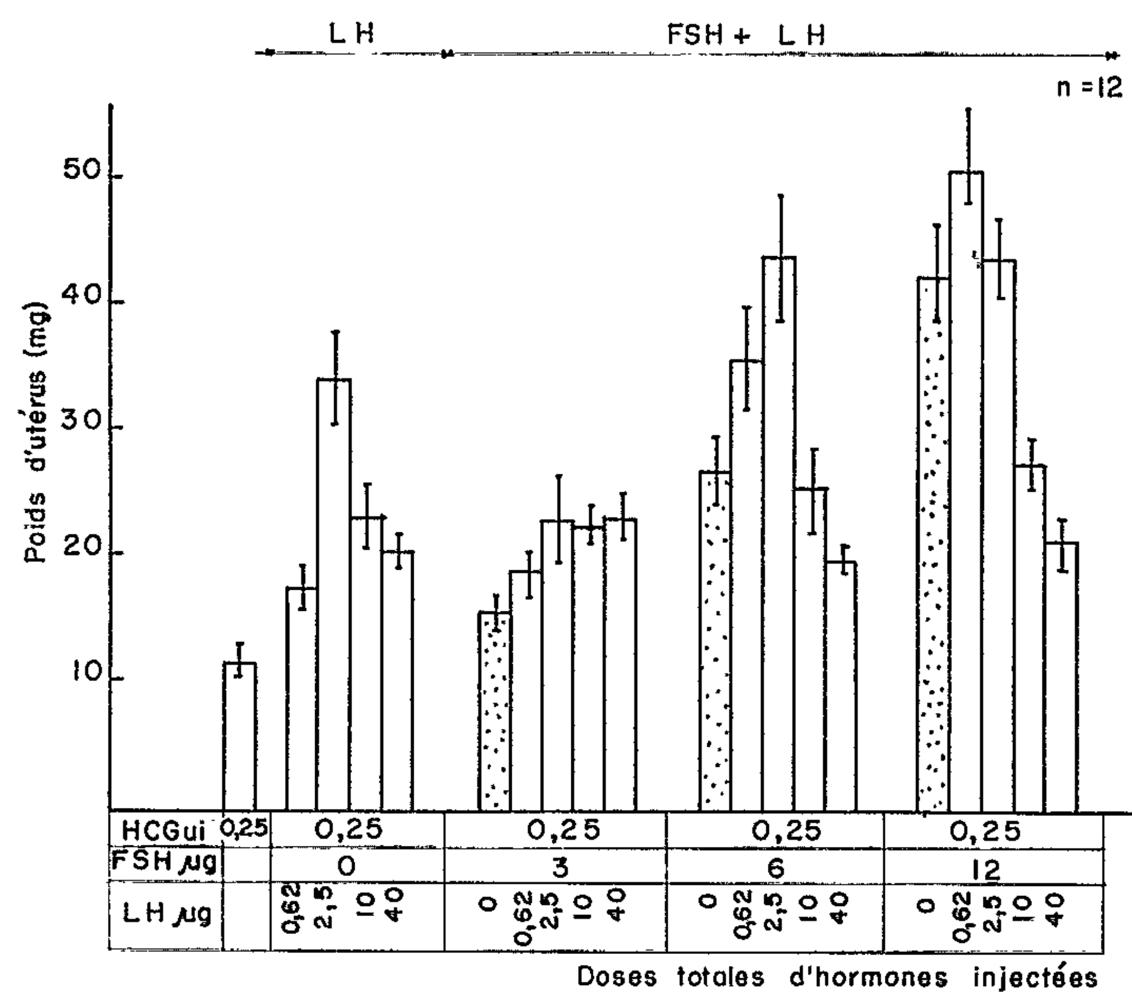
Une telle relation se retrouve également avec une poudre antéhypophysaire ovine (*graphique* 1), pour des doses comprises entre 7,5 et 30 μg. Les pentes de ces droites de réponse sont faibles, aussi les index de précision sont-ils médiocres.

L'index obtenu par Igarashi et Mc Cann ($\lambda = 0,337$) est voisin de celui que nous obtenons avec les animaux de la souche SWISS/Rb ($\lambda = 0,374$).

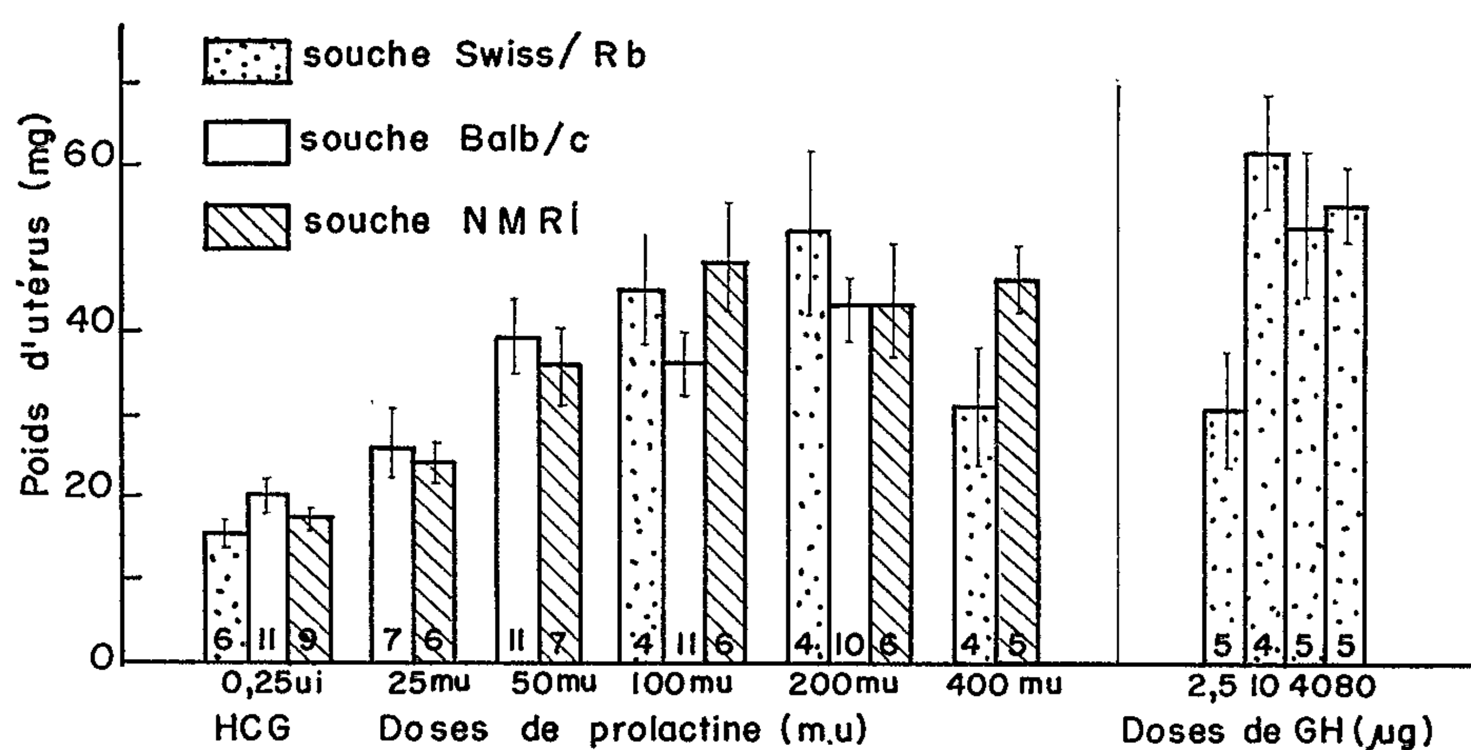
3° La réponse utérine obtenue n'est pas spécifique de FSH.

L'injection de 2,5 μg de l'hormone lutéinisante $LH\text{-}NIH\text{-}S_7$ en même temps que 0,25 U. I. de HCG produit une augmentation du poids utérin analogue à celle obtenue avec 3 μg de FSH. Cette dose de LH apparaît d'ailleurs optimale (*graphique* 2).

Une telle réponse existe même pour des souris de moins de 21 jours (tableau I). Mais si de faibles doses de LH (0,625 et 2,5 μg) stimulent la réponse utérine à FSH, par contre des doses de 10 à 40 μg de LH inhibent cette réponse (*graphique* 2). Dans les mêmes conditions de dosage 40 m. u., c'est-à-dire 2,5 μg de prolactine NIH-S_4 et 10 μg de l'hormone somatotrope GH-NIH-S_5 ont aussi une action sur l'utérus (*graphique* 3).



Graphique 2. — Effets de LH et de FSH seule ou en combinaison avec LH, sur le poids d'utérus de souris de 22 jours.



Graphique 3. — Variations du poids d'utérus de souris immature de différentes souches recevant 0,25 U. I. de HCG et différentes doses de prolactine ou d'hormone somatotrope.

Ce manque évident de spécificité est indépendant de la souche utilisée.

Discussion. — La sensibilité à FSH de cette méthode est indiscutable pour des animaux de 21 à 23 jours.

L'augmentation de sensibilité due à HCG existe également pour la poudre antéhypophysaire ovine; la dose seuil est abaissée de 8 mg à 15 μg si 0,25 U. I. de HCG est injectée en même temps que cette poudre.

Mais cette méthode n'est pas spécifique. On pouvait le prévoir puisqu'elle a déjà été utilisée pour doser les gonadotropines urinaires et hypophysaires [(6), (7)] sans qu'il soit possible de distinguer les activités FSH et LH (8); comment l'hormone gonadotrope chorionique pouvait-elle améliorer cette spécificité ? Le mécanisme de l'action sensibilisante de cette hormone reste très obscur; chez des souris de plus de 23 jours l'injection de 0,25 U. I. de HCG entraîne, seule, une réponse maximale de l'utérus (tableau I).

La méthode d'Igarashi et Mc Cann est donc inutilisable pour doser l'activité FSH d'une poudre hypophysaire; l'activité FSH ainsi déterminée dans une hypophyse ovine est 200 fois plus élevée que celle estimée par le test de Steelman et Polhey.

De même, la démonstration d'un F. R. F. [(9), (10), (11)], nécessitant le dosage de l'activité FSH dans le plasma, peut-elle reposer sur une méthode non spécifique ?

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) S. L. Steelman et F. M. Polhey, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(2) Ces hormones ont été fournies par la Section d'Études Endocrinologique de l'Institut de la Santé américain.

(3) M. Igarashi et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 74, n° 3, 1964, p. 440-445.

(4) J. C. Mittler et J. Meites, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 117, n° 1, 1964, p. 309-313.

(5) Laboratoire de Physiologie acoustique, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas (Seine-et-Oise).

(6) P. Claringbold et D. R. Lamond, *J. Endocrinol.*, 16, 1957, p. 86.

(7) P. S. Brown, F. J. Cunningham et R. P. Finegan, *J. Endocrinol.*, 18, 1959, p. 191.

(8) J. A. Loraine, *Clinical application of Hormone Assay*, E. and S. Livingstone Ltd, 1958.

(9) M. Igarashi et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 74, n° 3, 1964, p. 446-452.

(10) M. Igarashi, R. Nallar et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 75, n° 6, 1964, p. 901-907.

(11) A. Kuroshima, Y. Ishida, C. Y. Bowers et A. V. Schally, *Endocrinology*, 76, n° 4, 1965, p. 614-619.

(*Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de l'hypothyroïdisme sur la maturation du cortex cérébelleux.* Note (*) de M. **Jacques Legrand**, présentée par M. Alfred Fessard.

Chez le Rat rendu hypothyroïdien à la naissance, l'histogenèse des différentes couches du cortex cérébelleux est troublée. On observe, dès l'âge de 14 jours, un ralentissement de la migration des grains externes et des troubles du développement des prolongements cellulaires (dendrites des cellules de Purkinje, glomérules cérébelleux). Ces troubles sont corrigés par l'administration de thyroxine.

Chez le jeune Rat blanc hypothyroïdien, une couche de grains externes persiste à la surface du cervelet, au-delà des délais normaux [(1), (2), (3)]. Ce trouble s'accompagne d'autres modifications histologiques dans le cervelet, telles que des différences, dès l'âge de 14 jours, dans le développement de l'arborisation dendritique des cellules de Purkinje et un retard dans l'apparition des glomérules cérébelleux (4). Nous avons repris, chez des animaux crétinisés par le propylthiouracile, l'étude du développement des cellules de Purkinje et des glomérules cérébelleux; nous avons également vérifié que la thyroxine corrige les nouveaux troubles observés, comme elle corrige le retard de migration des grains externes (2).

Matériel et techniques. — On a utilisé des rats blancs Wistar (souche CF du C. N. R. S.). L'hypothyroïdisme du jeune a été réalisé par administration quotidienne de propylthiouracile (PTU) à la mère. Le traitement est commencé en fin de gestation ou à la naissance, et continué jusqu'à la veille du sacrifice des jeunes. Ceux-ci sont tués respectivement à 14, 18, 21, 24, 28 et 35 jours. Dans une portée d'animaux traités par le PTU, les jeunes ont reçu quotidiennement de la D. L.-thyroxine à raison de 2 μg par jour pendant la première semaine, 4 μg par jour pendant la deuxième semaine et 6 μg par jour ensuite. Ils ont été sacrifiés à 14, 18 et 21 jours.

Le cervelet est disséqué et immédiatement congelé sur le porte-objet du cryostat. Certaines des coupes, de 5 ou 10 μ, sont traitées pour mettre en évidence les sites d'activité succinodéshydrogénasique (méthode au nitro-BT de Nachlas et coll., 1957) (5). D'autres coupes de 5 μ sont fixées dans le mélange d'Altmann, à la glacière, et colorées par la fuchsine anilinée d'Altmann pour mettre en évidence les mitochondries. Les renseignements fournis par ces deux séries de coupes sont de même nature, la succinodéshydrogénase étant liée aux mitochondries. Les deux méthodes donnent des images satisfaisantes du péricaryon et de l'arborisation dendritique des cellules de Purkinje, ainsi que des glomérules cérébelleux. Une troisième série de coupes de 10 μ est fixée dans un mélange d'alcool, de formol et d'acide acétique et colorée par le crésylviolet. Celui-ci colore les noyaux cellulaires et la substance de Nissl des péricaryons des cellules de Purkinje. Il permet donc une étude de la stratification du cortex cérébelleux et de la densité cellulaire de ses différentes couches.

Les comparaisons, entre témoins et animaux traités par le PTU, ont toujours porté sur les mêmes zones périphériques du cortex cérébelleux. Pour chaque stade, on a étudié au moins deux témoins et deux hypothyroïdiens. Aucune différence n'a pu être notée entre les mâles et les femelles. La croissance des rats hypothyroïdiens étant très retardée après l'âge de 21 jours, les animaux traités par le PTU n'ont pu être comparés à des témoins de même poids (et de même âge) que jusqu'à ce stade.

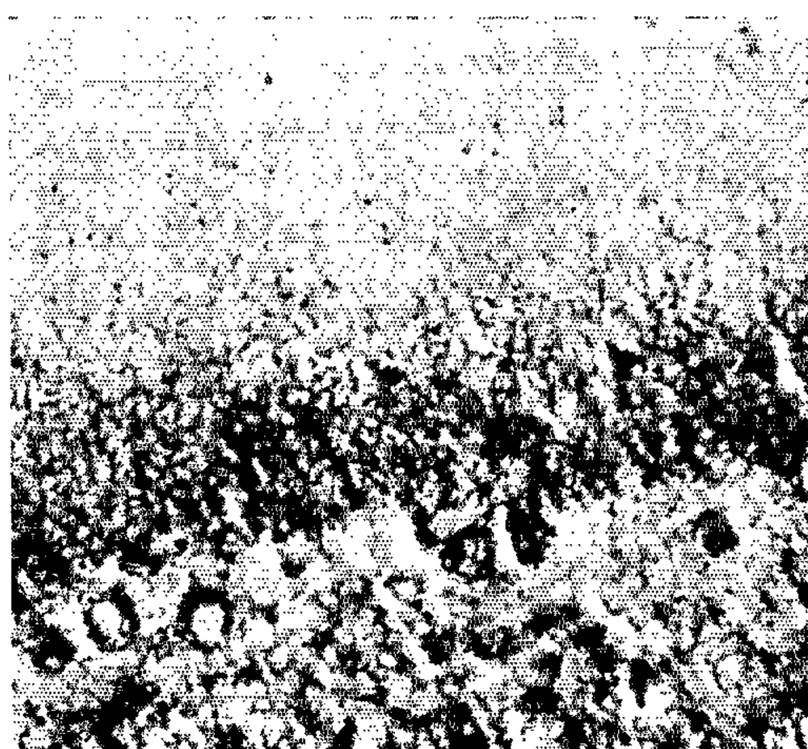


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Coupes sagittales du cortex cérébelleux. Succinodéshydrogénase. Animaux âgés de 14 jours : Fig. 1 témoin; Fig. 2 animal traité par le PTU (G × 220).

Résultats. — 1° L'établissement de la stratification du cortex cérébelleux est troublé chez l'animal hypothyroïdien : la couche de grains externes n'a pas encore disparu totalement à 28 jours, alors qu'elle est déjà absente chez les témoins de 21 jours. En même temps, dès l'âge de 14 jours, le ralentissement de la migration des grains externes à travers la zone moléculaire entraîne une augmentation de la densité cellulaire dans cette zone,

par rapport aux témoins de même âge; les péricaryons des cellules de Purkinje restent plus ou moins noyés dans des grains n'ayant probablement pas encore terminé leur migration.

2° Le développement des cellules de Purkinje est profondément troublé chez l'animal traité par le PTU. Dans les coupes colorées par la fuchsine d'Altmann ou traitées pour mettre en évidence la succinodéshydrogénase, la zone moléculaire présente, chez les témoins, dès l'âge de 14 jours, une réaction diffuse due à la grande densité du neuropile. Chez les animaux hypothyroïdiens, on distingue au contraire très nettement la silhouette de l'arborisation dendritique des cellules de Purkinje, qui est beaucoup moins développée et moins ramifiée que chez les témoins. La différence est particulièrement nette à 14 jours; elle ne s'estompe qu'à 35 jours, lorsque la densité du neuropile est suffisamment grande chez l'animal hypothyroïdien pour que la zone moléculaire présente une réaction diffuse comme chez les témoins. A 14 jours, chez les animaux hypothyroïdiens, la réaction succinodéshydrogénasique du corps cellulaire et de l'arbre dendritique des cellules de Purkinje est, d'autre part, intense et homogène, alors que chez les témoins, les grains de formazan sont dispersés dans le cytoplasme (*fig.* 1 et 2). Plus tard, on note un affaiblissement de la réaction et une dispersion des grains de formazan dans le cytoplasme, si bien que les différences avec les témoins s'atténuent.

3° Les glomérules cérébelleux sont, à 14 jours, présents chez les témoins mais absents chez les hypothyroïdiens. Plus tard, chez les hypothyroïdiens, ils présentent une taille réduite, une forme moins régulière et une distribution moins homogène au sein de la couche interne des grains.

4° La thyroxine, non seulement corrige les troubles observés chez les animaux traités par le PTU, mais accélère légèrement la maturation histologique du cervelet par rapport aux témoins normaux.

Discussion. — Chez les animaux traités par le PTU, la maturation histologique de toutes les couches du cortex cérébelleux est affectée. Dans la zone moléculaire, des troubles du développement des dendrites des cellules de Purkinje accompagnent le ralentissement de la migration des grains externes. Dans la couche granulaire interne, les glomérules cérébelleux apparaissent plus tard et ne se développent pas normalement. Les différences dans la morphologie des cellules de Purkinje et dans la date d'apparition et l'aspect des glomérules cérébelleux s'observent aussi chez des animaux radiothyroïdectomisés à la naissance ([4]). Ces troubles sont corrigés par l'administration de thyroxine, comme l'est le retard de migration des grains externes ([2]). Ils apparaissent avant l'âge de 14 jours, ce qui prouve qu'avant cet âge, la thyroïde fonctionne chez le jeune rat et exerce une influence morphogénétique sur la maturation du cervelet.

Comme dans le cortex cérébral ([6]), l'hypothyroïdisme provoque, dans le cervelet, des troubles du développement des prolongements cellulaires (dendrites des cellules de Purkinje, fibres moussues). Il existe, d'autre

part, une relation entre la migration des grains externes et le développement des dendrites des cellules de Purkinje, à la fois chez les témoins et chez les hypothyroïdiens. Le ralentissement des migrations cellulaires qui marquent l'histogenèse du cervelet, chez l'animal hypothyroïdien, pourrait être lié aux troubles du développement des prolongements cellulaires.

L'activité de la succinodéshydrogénase est abaissée dans le cortex cérébral du jeune rat hypothyroïdien après le stade de 10 jours, par rapport aux témoins de même âge ([7]). Malgré cela, les péricaryons des cellules de Purkinje présentent, chez les hypothyroïdiens, à 14 jours surtout, une réaction succinodéshydrogénasique plus intense que chez les témoins, ce qui pourrait s'expliquer par la diminution de l'espace de répartition intracytoplasmique de l'enzyme, par suite de la diminution du nombre des ramifications dendritiques.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) J. Legrand, A. Kriegel et A. Jost, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 50, 1961, p. 507.
([2]) J. Legrand, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 52, 1963, p. 205.
([3]) M. Hamburgh, E. Lynn et E. P. Weiss, *Anat. Rec.*, 150, 1964, p. 147.
([4]) J. Legrand, *Colloque sur la maturation régionale du système nerveux chez le fœtus et le nouveau-né*, Paris, UNESCO., 1964 (sous presse).
([5]) L. Lison, *Histochimie et Cytochimie animales*. Gauthier-Villars, Paris, 1960, II, p. 767.
([6]) J. T. Eayrs, *Brit. Med. Bull.*, 16, 1960, p. 122.
([7]) M. Hamburgh et L. B. Flexner, *J. Neurochem.*, 1, 1957, p. 279.

(Laboratoire de Physiologie comparée,
Faculté des Sciences, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Différenciations modales des activités électriques, par variation de la pression partielle de l'oxygène, sur trois neurones identifiables* (Aplysia depilans). Note (*) de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis** et M. **Nicolas Chalazonitis**, présentée par M. Jean Roche.

On sait que toute transition de la pression partielle de l'oxygène (pO_2) dans le milieu baignant le ganglion viscéral d'*Aplysia*, détermine sur le neurone des variations de la conductance et du potentiel de la membrane (PM) [(1), (2), (3)], de la fréquence d'autoactivité [(2), (3), (4)] de l'activabilité synaptique [(2), (4), (5)]. Dans ce travail, l'étude portera sur le comportement bioélectrique comparé de trois neurones identifiables, fonctionnellement différenciés, ceux des types *A*, « Branchial » (*Br*) et « Genital » (*Gen*) [(6), (7)] en fonction de variations quantitativement évaluées de la pO_2.

Méthodes. — Pendant qu'on procédait à l'enregistrement continu de l'activité des neurones (microélectrodes intracellulaires) les transitions étaient opérées par des flux admis dans la chambre de la préparation, d'oxygène, d'azote ou de leurs mélanges en rapports et débits contrôlés (débitmètres précis). Les valeurs instantanées des pO_2, dans le milieu environnant le ganglion (eau de mer ou sang de l'animal) étaient évaluées

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Neurone du type *A*. Initialement sous pO_2 225 mm de mercure, autoactif à fréquence constante : 0,4 s^{-1}. A la flèche, admission d'un flux controlé d'azote, la dépolarisation de la membrane s'accuse aussitôt. La fréquence des pointes croît corrélativement avec la dépolarisation.

En (B), même neurone, à pO_2 125 mm de mercure, la fréquence avait atteint 1,4 s^{-1}. Admission d'oxygène à la flèche, la membrane se repolarise et corrélativement la fréquence des pointes décroît jusqu'à l'arrêt.

Les valeurs de la pO_2 portées à différents temps sous les enregistrements étaient relevées sur les courbes de référence $pO_2 = f(t)$, préétablies dans les conditions de l'expérience. Les pointes étaient tronquées.

Fig. 3. — Neurone du type *Br*. Hyperpolarisé et inactif en hyperoxie, le neurone se dépolarise dès que soumis (flèche) à une transition vers l'hypoxie, le motif, onde lente-pointes, caractéristique de l'activité intrinsèque du neurone *Br*, se rétablit et se réitère à fréquence croissante. Remarquer l'évolution du motif (accroissement des pentes de l'onde lente et de la fréquence des pointes) avec la réduction de la pO_2.

En (B), rapide transition vers l'hyperoxie (O_2 à la flèche) hyperpolarisation et diminution de l'amplitude et de la fréquence de l'onde porteuse.

Fig. 4. — Neurone du type *Gen*. A 26°C, pO_2 250 mm de mercure, autoactif selon le motif qui lui est caractéristique, soit : décharges paroxystiques de pointes sur plateau de dépolarisation alternant avec phases de relaxation de 20 à 30 mV d'amplitude. Lorsque la pO_2 décroissante traverse la zone critique (200-175 mm de mercure) la phase de repolarisation diminue et la membrane se fixe à un niveau dépolarisé. Au cours de l'accroissement de la pO_2, entre 150 et 175 mm de mercure l'activité transite à nouveau du régime continu au régime discontinu.

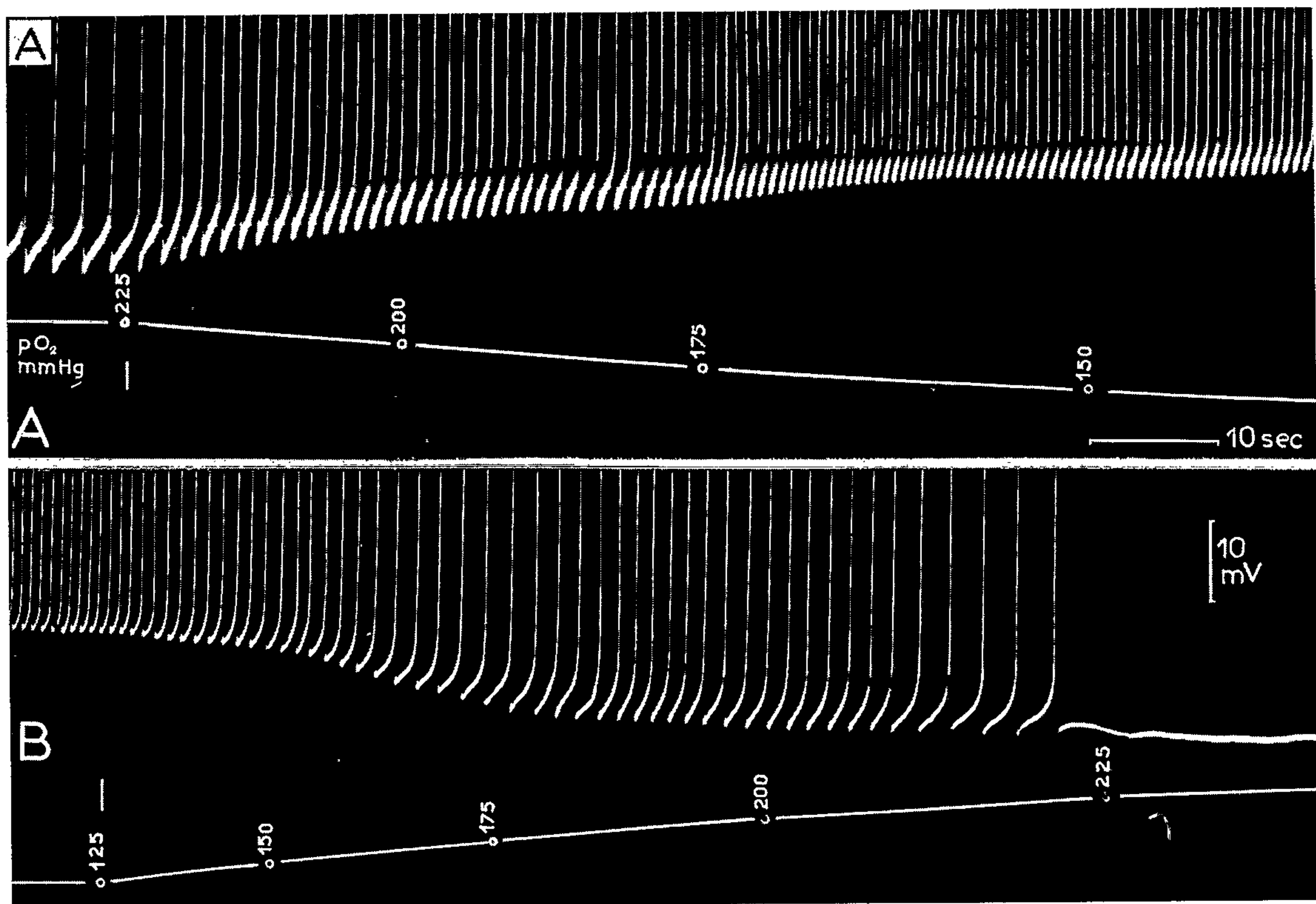


Fig. 1.

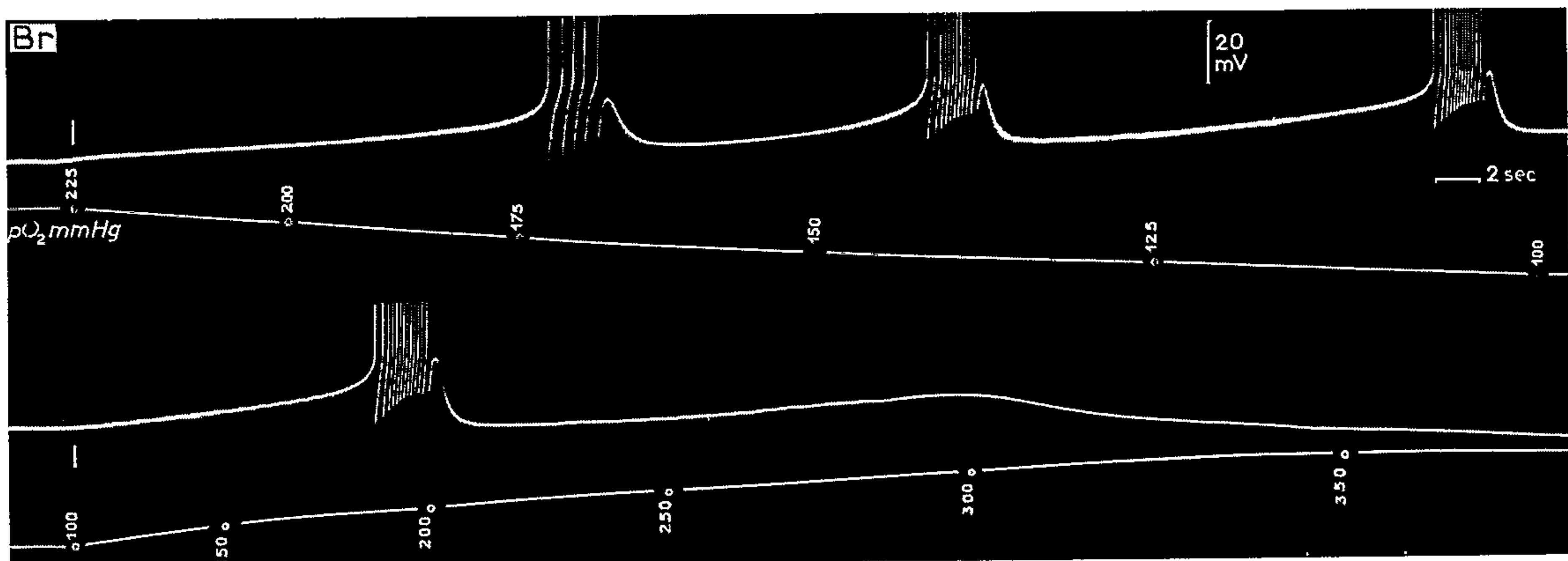


Fig. 3.

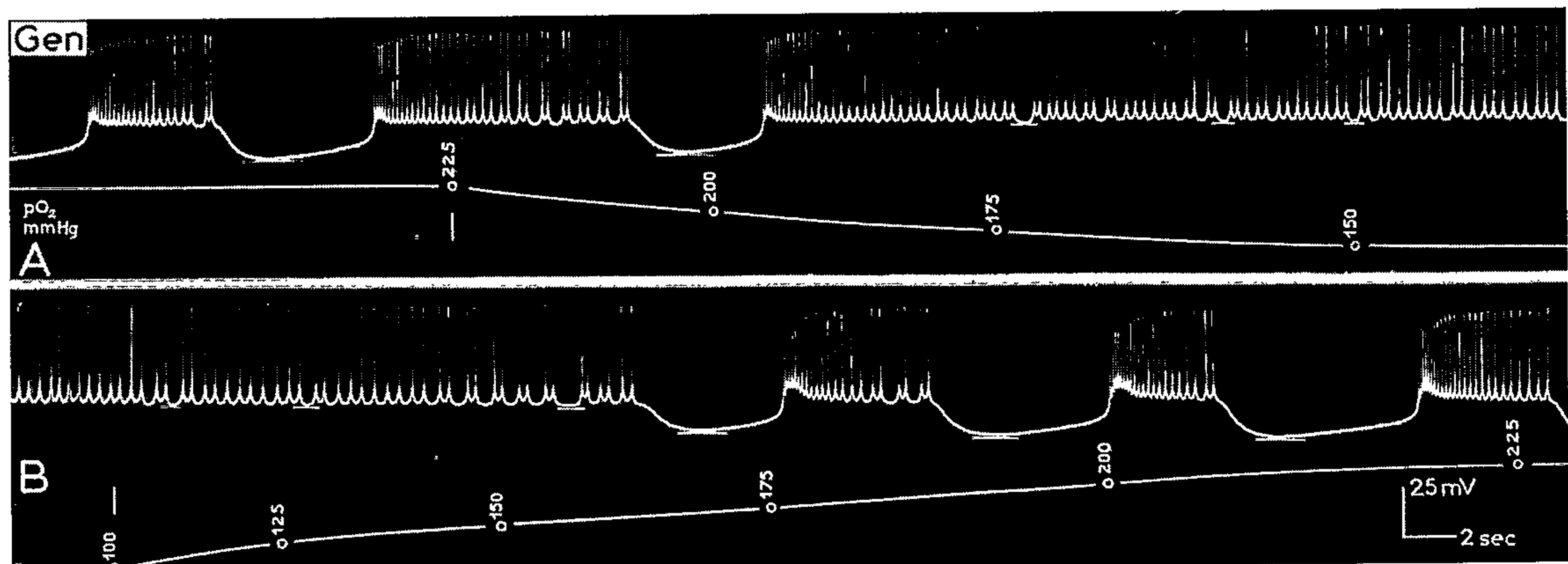


Fig. 4.

à partir de courbes de référence préétablies, $pO_2 = f(t)$ (moyennes de mesures électrométriques, directes, faites à différents temps donnés t, après l'admission des gaz, strictement dans les conditions adoptées au cours des expériences [*voir* (1), (2), (5)]. Les transitions des pO_2 couvraient les limites de 40 à 400 mm de mercure alternativement dans le sens croissant et décroissant. La pO_2 variait en fonction exponentielle sous-linéaire du temps, la constante de temps dépendant des conditions expérimentales adoptées, en particulier débits des gaz et dimensions de la chambre, etc.

Résultats. — On se limitera dans ce travail à l'étude comparée des variations de deux paramètres de l'activité bioélectrique : le P. M. et la fréquence de l'activité autoentretenue. Le choix des neurones identifiables *A*, *Br* et *Gen* était motivé par les caractéristiques particulières distinctives de leurs activités modales. Dans les conditions normales, à 20°C, en présence de l'air, en l'absence de tout stimulus délibéré, le neurone *A* et le neurone *Gen* sont tous deux autoactifs à fréquence constante ou modulée sans discontinuités. Mais leurs spectres de fréquence sont très distincts : le neurone *A* émet des pointes à 0,4 s^{-1} (en moyenne), le neurone *Gen* à 5 s^{-1} (en moyenne). Dans ces mêmes conditions normales, le neurone *Br* est autoactif par groupes de pointes haute fréquence, périodiquement réitérés sur des oscillations basse fréquence du P. M.; il est donc à émission périodiquement discontinue [(4), (6)].

Si partant d'une pO_2 normale les trois neurones sont soumis à une transition hyperoxique, l'effet immédiat est de façon générale une variation de leur potentiel de membrane. Avec une latence non mesurable — dans les conditions expérimentales actuelles — le P. M. croît d'abord lentement, s'accélère en S, puis tend asymptotiquement vers un niveau limite, le déplacement total Δ(P. M.) étant selon le type du neurone de 10 à 20 mV. Sous l'action d'une transition inverse le P. M. décroît vers sa valeur initiale. Les variations au cours d'un tel cycle sont montrées très clairement dans le cas du neurone type *A* (*fig.* 1).

Comme attendu c'est étroitement en relation avec les variations du P. M., que doivent se développer celles de la fréquence d'émission des pointes. Le comportement du neurone *A* suit la règle de près : sa fréquence décroît continûment en même temps que le P. M. croît en fonction de la pO_2 croissante et *vice versa* au cours de la transition décroissante de la pO_2 (*fig.* 1). L'examen attentif des enregistrements montre par ailleurs qu'une composante oscillante de faible amplitude de basse fréquence se superpose sur la variation sigmoïde du P. M. De façon concomitante, se module la fréquence des pointes.

Dans certains cas il est même possible que le neurone hyperpolarisé et inactif à pO_2 300 mm de mercure lorsque soumis à une transition pO_2 décroissante, montre à découvert, sans émission de pointes, des oscillations B. F. superposées sur un P. M. décroissant (3).

Le diagramme de la figure 2 montre la relation entre P. M. et pO_2 au cours d'un cycle de transitions sur le neurone *A*. De tels diagrammes ont mis schématiquement en valeur deux faits importants : *a.* l'inflexion de la variation sigmoïde du P. M. au cours de la transition vers l'hyperoxie se situe entre 130 et 175 mm de mercure de la pO_2 extérieure; au cours de la transition inverse l'inflexion légèrement déplacée se produit entre 230 et 175 mm de mercure; *b.* ces domaines d'inflexion définissent des zones de haute sensibilité de la membrane neuronique aux variations de la pO_2. On calcule selon le cas un $\partial(\text{P. M.})/\partial(pO_2)$ maximum de l'ordre de 0,1 à 0,3 mV pour 1 mm de mercure de variation de la pO_2 dans le milieu extérieur.

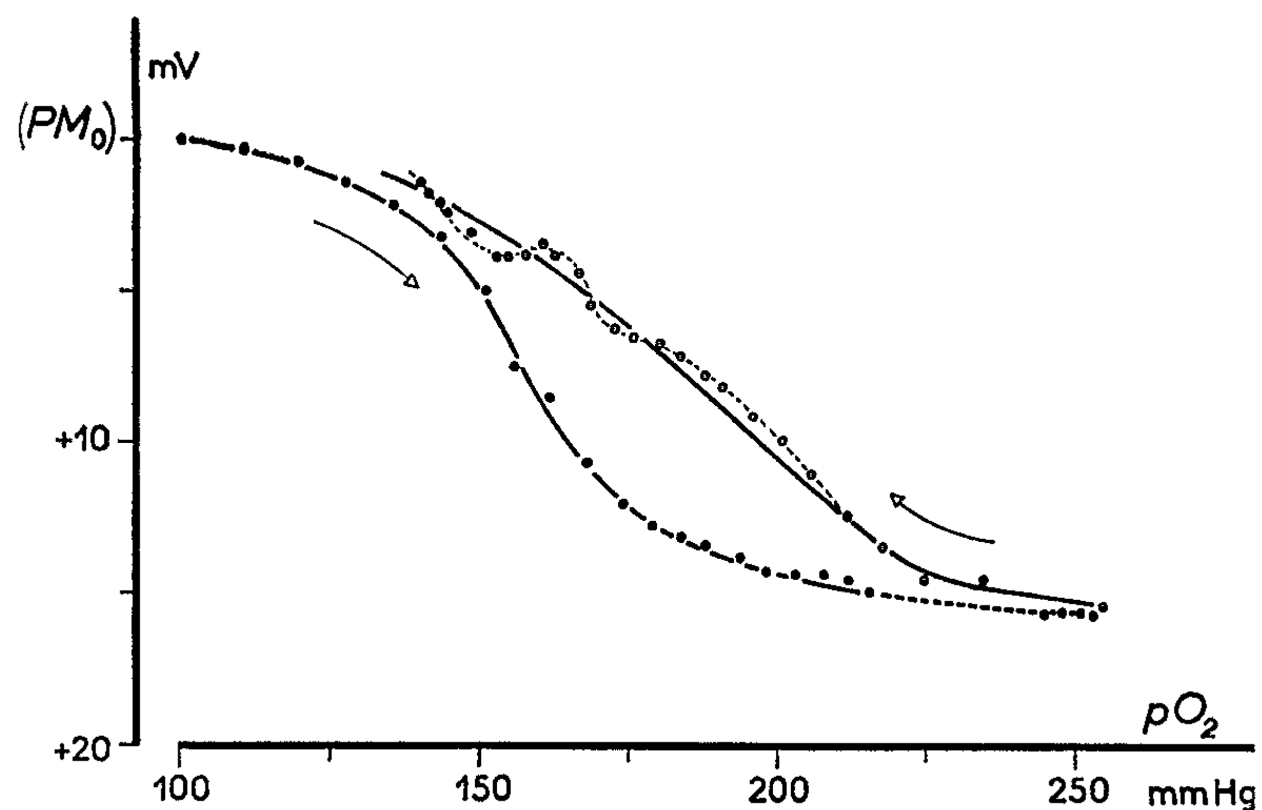


Fig. 2. — Variations du potentiel de membrane en fonction de la pO_2 au cours d'un cycle de deux transitions inverses : 225 → 80 → 225 mm de mercure, d'après les données d'une expérience type sur un neurone type *A*.

Pour les deux autres types de neurones examinés, les variations du P. M en fonction de la pO_2 sont qualitativement comparables à celles du type *A*. Cependant les transformations quant aux distributions temporelles des fréquences qui en résultent, sont fondamentalement différentes. Le neurone « branchial » par exemple, hyperpolarisé par accroissement de la pO_2 manifeste une diminution de l'amplitude et de la fréquence des ondes lentes ainsi que de la fréquence moyenne des pointes dont ces ondes sont porteuses. Ces effets sont inverses au cours de la dépolarisation du neurone par la transition vers l'hypoxie. Un exemple type en est illustré sur la figure 3.

Le comportement du neurone *Gen* est « caractériel ». On peut définir une zone de pO_2 critique de part et d'autre de laquelle son activité modale subit une frappante transformation. En exemple, au-dessous d'une pO_2 de l'ordre de 175 à 150 mm de mercure, ce neurone est continûment autoactif à une fréquence de l'ordre de 3 à 5 s^{-1} suivant la température; au-dessus de cette pO_2 s'établissent périodiquement des

phases transitoires de profonde repolarisation déterminant un régime d'activité discontinue très particulier (*fig.* 4). Cette transformation est opérative que la zone critique soit franchie dans le sens vers l'hypoxie ou dans celui vers l'hyperoxie.

Des variations relativement faibles de la pO_2 s'avèrent ainsi exercer un contrôle subtil sur le P. M. des différents neurones et en conséquence sur tous les signes de leur activité. L'existence d'une zone de la pO_2 où l'efficience du contrôle devient aiguë peut être significative dans la recherche des mécanismes impliqués et parallèlement aux variations de la pO_2 extérieure celles de la pO_2 intracellulaire qui en résultent, doivent alors être considérées. Or il est connu que ces neurones sont équipés d'une hème-protéine intracellulaire fonctionnant comme une hémoglobine et dont on peut suivre spectroscopiquement *in vivo*, la saturation et la désaturation en oxygène en fonction de la pO_2 extérieure ([8]). Les observations spectroscopiques permettent de penser que la demi-saturation se situerait aux environs d'une pO_2 extérieure de l'ordre de 175 mm de mercure et il est suggéré que le contrôle aigu de l'activité pourrait être en relation avec l'état de demi-dissociation de cette hémoglobine intraneuronique. D'autre part, pour l'ensemble des trois types caractéristiques d'activité considérés, l'effet fondamental du facteur pO_2 se ramène à un contrôle exercé sur la formation et le régime de courants générateurs intrinsèques déterminants de l'autoactivité. En ce qui concerne le neurone type *A*, il s'agit de courants générateurs continûment variables et leur contrôle par la pO_2 se limiterait à des réglages quasi linéaires. Quant aux neurones type *Br* et *Gen*, leur activité modale est régie par des courants générateurs intrinsèques périodiquement variables déterminants de la configuration des motifs de leur activité modale. Le contrôle de tels courants conduit au concept d'une distribution spatio-temporelle différenciée dans les variations des conductances en fonction de la pO_2 au niveau d'aires distinctes de la membrane neuronique. De telles régulations par la pO_2 font de celle-ci un réactif de choix pour la mise en évidence et le contrôle des neurones fonctionnellement différenciés.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) N. Chalazonitis, *C. R. Soc. Biol.*, 158, n° 12, 1964, p. 2394.

([2]) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *C. R. Soc. Biol.*, Marseille, séance du 27 avril 1965 (sous presse).

([3]) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *C. R. Soc. Biol.*, Marseille, séance du 25 mai 1965.

([4]) N. Chalazonitis, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 109, 1963, p. 451.

([5]) G. Nahas et N. Chalazonitis, *Bull. Inst. océanogr.*, 1965 (sous presse).

([6]) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 122.

([7]) A. Arvanitaki-Chalazonitis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1523.

([8]) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki, *Bull. Inst. océanogr.*, 48, n° 996, 1951, p. 1; 61, n° 1282, 1963, p. 1 et *Arch. Sc. physiol.*, 10, 1956, p. 291.

([9]) Travail réalisé à l'aide des subventions du C. N. R. S. France, de celle de National Institutes of Health (Grant n° NB-03337) et celle de Aerospace Research of the U. S. A. F. (Grant n° AF-EOAR 63-114).

(*Département de Neurophysiologie cellulaire, Institut de Neurophysiologie du C. N. R. S., Marseille,* et *Institut océanographique de Monaco.*)

NUTRITION. — *Influence de la gravidité sur le catabolisme protéique de la Ratte : étude des différentes fractions azotées de l'urine.* Note (*) de Mlles **Henriette Susbielle**, **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

La gravidité entraîne chez la Ratte une diminution du catabolisme azoté qui porte essentiellement sur l'uréogenèse alors que le pourcentage de l'azote ammoniacal et créatinique dans l'azote total urinaire augmente en fin de gestation.

Nous avons montré que la gravidité provoque chez le Rat une diminution du catabolisme azoté qui se traduit par une moindre élimination d'urée et une baisse notable du rapport « N uréique/N ingéré » [1]. Il était intéressant de savoir dans quelle mesure la gestation modifie l'élimination d'autres composés azotés de l'urine. Tel est l'objet du présent travail.

Conduite de l'essai. — Il porte sur deux lots de six rattes adultes de souche Wistar CF pesant environ 250 g. Le lot expérimental est suivi durant une prépériode après quoi les femelles sont fécondées et les observations poursuivies au cours des 20 jours de la gravidité. Un lot d'animaux témoins est étudié pendant une période identique de 20 jours. Le comportement des gestantes peut donc être comparé à deux types de témoins : soit elles-mêmes avant l'accouplement (témoins I), soit d'autres animaux (témoins II). Les rattes disposent *ad libitum* d'un régime équilibré, riche en protides (22 % de caséine). On note les quantités ingérées et les poids vifs. Les urines sont collectées individuellement tous les jours et les récoltes sont groupées par 48 h aux fins d'analyses qui portent sur l'azote total [2], le pH (pH mètre Philipps), l'urée [3], l'ammoniaque [4], la créatine et la créatinine [5].

Cinétique de l'excrétion de l'azote total et de l'urée. — Les valeurs moyennes de l'élimination d'azote urinaire par 48 h sont les suivantes :

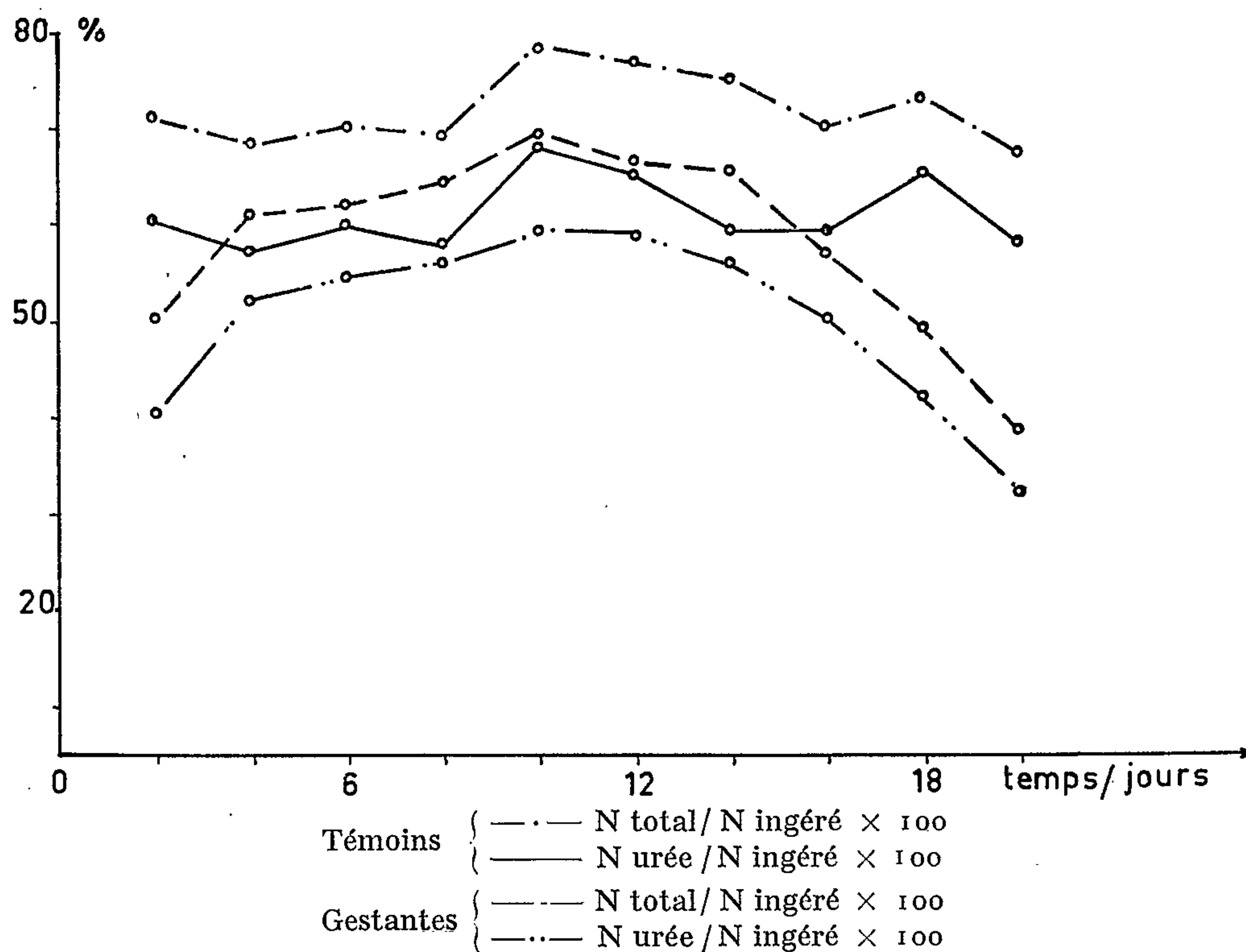
	Gestantes.	Témoins I.	Témoins II.
N urinaire total (mg)	$460 \pm 13{,}2$	$533 \pm 20{,}9$	$528 \pm 27{,}4$
$\frac{\text{N urinaire}}{\text{N ingéré}} \times 100$	58,0	71,1	71,9

La figure représente l'évolution de l'excrétion de N total et de N uréique par rapport à N ingéré.

Les résultats, qui confirment nos observations antérieures, soulignent la réelle épargne que réalise la ratte gravide au niveau du catabolisme protéique, notamment en fin de gestation. Ils renforcent les conclusions de Bourdel et Jacquot [6] relatives à la signification profonde de l'anabolisme gravidique. Par ailleurs, on notera pour chaque lot le parallélisme qui existe entre l'excrétion de N urinaire total et de N uréique.

Autres composés azotés de l'urine. — L'excrétion d'ammoniaque est assez irrégulière d'un animal à l'autre. Les moyennes sont les suivantes :

	N de NH_4 (mg/48 h/rat).	$\frac{\text{N de } NH_4}{\text{N ingéré}} \times 100.$
Progestation (1 à 10 jours)	8,2 ± 0,3	1,15
Gestation (10 à 20 jours)	11,6 ± 0,3	1,33
Gravidité totale (1 à 20 jours)	9,9 ± 0,4	1,25
Témoins I	9,3 ± 1,0	1,28
» II	10,1 ± 0,4	1,36



Témoins { —·— N total / N ingéré × 100
{ ——— N urée / N ingéré × 100

Gestantes { —— N total / N ingéré × 100
{ —··— N urée / N ingéré × 100

Il faut attendre la seconde moitié de la gravidité pour observer des différences entre les gestantes et les témoins : au cours de la gestation proprement dite l'excrétion d'ammoniaque est significativement accrue (test de Student : F > 0,001) et les quatre derniers jours elle atteint 13 mg d'azote par 48 h.

D'après Marshall [7], il y a tendance à l'acidose pendant la grossesse, la réserve alcaline diminuant en général. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont noté une relation inverse entre le pH urinaire et l'excrétion d'ammoniaque, aussi bien en balance acidobasique normale [Sartorius ([8])] qu'en état d'acidose ou d'alcalose [Pitts ([9])]. De fait, dans notre essai, le pH de l'urine est de 7,3 chez les témoins I et II et tombe à 6,8 en fin de gestation.

L'élimination de créatinine demeure de même ordre chez les gestantes (13,5 mg par 48 h) et les témoins (14 mg). La créatine urinaire augmente nettement en fin de gravidité : elle atteint à ce moment 5 mg par 48 h alors qu'elle est de 3,75 mg au cours de la progestation et de 4 mg chez les témoins I et II. Par là-même, le rapport « créatine/créatinine × 100 » passe de 28 lors de l'accouplement à 40 avant la mise bas.

Répartition de l'azote urinaire. — Le tableau I indique la répartition des différentes fractions azotées de l'urine.

TABLEAU I.

Pourcentage de N uréique, N ammoniacal, N créatininique et créatinique par rapport à N total de l'urine.

		Temps en jours.									
	Lots.	1-2.	3-4.	5-6.	7-8.	9-10.	11-12.	13-14.	15-16.	17-18.	19-20.
$\frac{N\,(\text{urée})}{N\,\text{total}} \times 100.$	Gestantes...	83,1	89,8	88,4	86,8	86,0	88,7	86,8	87,6	86,0	81,1
	Témoins....	85,5	86,6	85,8	85,3	87,1	87,1	81,3	87,2	89,9	86,7
$\frac{N\,(NH_4)}{N\,\text{total}} \times 100.$	Gestantes...	1,9	2,0	2,0	1,7	1,5	1,6	2,0	2,3	3,1	5,9
	Témoins....	2,0	2,1	1,9	1,8	1,8	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0
$\frac{N\,(\text{créatinine})}{N\,\text{total}} \times 100.$	Gestantes...	0,85	0,83	0,71	0,69	0,61	0,63	0,63	0,70	0,74	0,84
	Témoins....	0,66	0,72	0,64	0,63	0,64	0,64	0,68	0,74	0,68	0,70
$\frac{N\,(\text{créatine})}{N\,\text{total}} \times 100.$	Gestantes...	0,26	0,22	0,22	0,21	0,18	0,23	0,24	0,27	0,31	0,36
	Témoins....	0,20	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19	0,20	0,17

La gravidité ne modifie pas le rapport « N uréique/N total » contrairement à ce qui se passe pour N ammoniacal et N créatinique surtout en fin de gestation.

En bref, la gravidité influence à la fois les quantités absolues des déchets azotés éliminés par l'urine et leur pourcentage relatif. Toute autre condition étant égale, la ratte excrète moins d'urée lorsqu'elle est gestante qu'à l'état normal, mais la valeur du rapport « N uréique/N urinaire total » demeure inchangée. C'est dire que la diminution de l'uréogenèse rend compte à elle seule de l'économie réalisée au niveau de la dépense azotée. La proportion de l'azote ammoniacal augmente sensiblement en fin de gestation tandis que la valeur du pH de l'urine s'abaisse. Enfin, le pourcentage de la créatine augmente au cours des derniers jours avant la mise bas alors que celui de la créatinine demeure relativement constant.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) H. SUSBIELLE, G. BOURDEL et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4379.
(2) P. MANCHON, 5e *Symposium international d'Analyse chimique automatique*, septembre-octobre 1965.
(3) R. FOSSE, *L'urée*, Presses Universitaires, 1928.
(4) E. J. CONWAY, *Microdiffusion Analysis and Volumetric error*, 4e éd. 1957.
(5) B. I. DUNIEZ, *Clinica Chimica Acta.*, 9, 1964, p. 203.
(6) G. BOURDEL et R. JACQUOT, *Cahiers de l'A. E. C.*, 4, 1960.
(7) M. NICE, J. W. MULL, E. MUNTWYLER et V. C. MYERS, *Amer. J. Obstet, Gynec.*, 32, 1936, p. 375; *in* MARSHALL, *Physiology of reproduction.*
(8) O. W. SARTORIUS, J. C. ROEMMELT et R. F. PITTS, *J. Clin. Invest.*, 28, 1949, p. 423.
(9) R. F. PITTS., *Federation Proc.*, 7, 1948, p. 418.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Remarques sur la formation du marsupium et sur l'évolution d'un caractère neutre chez* Idotea balthica (*Pallas*) (*Crustacé Isopode*). Note (*) de M. **Jean-Marie Reidenbach**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La réalisation du marsupium chez la femelle d'*Idotea balthica* n'est pas un phénomène régulier. Il peut être ralenti sous l'influence du froid en particulier.

Le caractère neutre que représentent les brosses des péréiopodes II persiste normalement chez la femelle pendant toute la durée de formation du marsupium. Sa disparition semble nécessiter un seuil hormonal supérieur à celui qui induit l'apparition de la poche incubatrice.

L'apparition du marsupium est une des manifestations de la puberté chez la femelle d'*Idotea balthica*. A la mue parturielle, l'animal acquiert, à la base des cinq premières paires de péréiopodes, de grands oostégites qui délimitent une chambre incubatrice avec les cinq sternites thoraciques correspondants. On reconnaît classiquement sa formation en deux temps. A une mue de rang fixe précédant immédiatement la première mue parturielle apparaissent des oostégites de petite taille, non fonctionnels, qui prendront leur forme fonctionnelle définitive au stade suivant. Cette chambre incubatrice est un caractère sexuel externe permanent chez l'adulte et E. Tinturier-Hamelin ([1]), étudiant le déterminisme de ce caractère, montre qu'une ovariectomie totale chez les femelles prépubères ne provoque qu'un ralentissement dans sa réalisation en trois à six mues au lieu de deux.

Les grandes différences de taille observées chez les femelles prépubères à oostégites juvéniles récoltées dans la nature (de 7 à 12 mm), ainsi que la présence de femelles ovigères de petites dimensions laissent supposer que la puberté n'est pas liée à une mue de rang fixe. L'élevage individuel de jeunes femelles d'*Idotea balthica* de l'étang de Thau permet par ailleurs de constater que les modalités de formation de la poche incubatrice sont loin d'être aussi régulières qu'on le prétend. Nous avons pu suivre ainsi la réalisation du marsupium en deux, trois ou quatre mues successives. A leur première manifestation, les oostégites se présentent avec des formes variables. Dans le cas le plus simple où le marsupium se constitue en deux temps, ils apparaissent immédiatement à la base des cinq premières paires de péréiopodes sous l'aspect de languettes ogivales. Mais cette forme peut être précédée d'un ou deux stades à oostégites non fonctionnels de plus petites dimensions qui restent cependant facilement identifiables sur l'animal vivant .La formation du marsupium est quelquefois annoncée par de simples plis chitineux bien visibles sur les exuvies, surtout à la base des péréiopodes II, III et IV. Une ou deux mues s'intercalent entre ce stade et la mue parturielle, qui verront naître les cinq paires d'oostégites juvéniles. Les dimensions relatives de ces formes non fonctionnelles varient d'une femelle à l'autre mais, à chaque mue, on assiste à une augmentation de leur taille. Chez les animaux récoltés au début de l'hiver et élevés à basse température (10°C), la réalisation du marsupium en plusieurs mues

est plus fréquente que chez les femelles impubères élevées à 18-20°C. Le froid est donc un des facteurs naturels qui retarde la puberté. Il agit non seulement en allongeant la durée des intermues mais aussi en échelonnant la formation du marsupium. Dans tous les cas, la vitellogenèse s'installe pendant l'avant-dernier intermue précédant la puberté et l'ovaire n'atteint sa pleine maturité qu'avec celle-ci.

C'est également avec la première mue parturielle que les coussinets de fines soies portées par les propodites et carpopodites des péréiopodes II disparaissent. Ces « brosses », qui se maintiennent pendant toute la vie chez le mâle, étaient interprétées comme un caractère sexuel externe mâle. E. Tinturier-Hamelin (2) remarque leur présence chez la femelle, présence éphémère puisqu'elle serait limitée au seul intermue précédant la formation du marsupium. L'auteur démontre par ovariectomie de jeunes femelles que la présence de ces soies doit être considérée comme un caractère neutre qui régresse brusquement sous l'influence de l'ovaire en vitellogenèse au moment de la mue parturielle.

L'observation des stades de prépuberté chez *Idotea balthica* femelle nous a révélé la présence de « brosses » sur les péréiopodes II pendant toute la durée de formation du marsupium. Mais si elles apparaissent généralement avec la première ébauche des oostégites, il ne semble pas que leur développement soit implicitement lié à la présence d'oostégites juvéniles. Elles naissent quelquefois au stade précédant la première différenciation d'oostégites, plus rarement au stade suivant cette différenciation. Une femelle élevée à la température de 10°C, dont le marsupium s'est constitué en trois temps, a conservé ce caractère après la mue de puberté. Cette mue était normale puisque l'animal a pondu des œufs qui se sont développés. Les « brosses » n'ont disparu qu'à la deuxième mue parturielle. Malgré son caractère accidentel, ce cas semble prouver que la régression des « brosses » n'est pas directement liée à la présence d'ovaires en vitellogenèse. C'est également ce que laisse penser leur disparition tardive, après la formation du marsupium, chez sept opérées sur les dix-sept femelles ovariectomisées citées par E. Tinturier-Hamelin. Cette unique expérience d'ovariectomie conduite chez des animaux impubères ne nous autorise pas à choisir entre les hypothèses d'une origine ovarienne ou extraovarienne (3) de l'hormone qui préside à la réalisation du marsupium et à la disparition des soies des péréiopodes II. Mais les cas relatés précédemment trouvent une explication en admettant, pour la régression des « brosses », la nécessité d'une quantité d'hormone supérieure à celle qui induit la formation de la poche incubatrice.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) *Bull. Soc. Linn. Normandie*, 10e série, 2, 1961, p. 65.

(2) *Arch. Zool. exp. gén.*, 101, N. et R., n° 1, 1962, p. 54.

(3) M.-L. Balesdent, *Thèse Sc. nat.*, Nancy, 1964.

(*Laboratoire de Biologie animale*
de la Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle du complexe céphalique au cours de la vitellogenèse de* Tenebrio molitor (*Coléoptère*). Note (*) de M. **Théodore Lender** et Mlle **Anne-Marie Laverdure**, présentée par M. Étienne Wolff.

Chez *Tenebrio molitor* la neurosécrétion conditionne l'accroissement des ovocytes et active les *corpora allata* dont l'hormone déclenche le dépôt de vitellus. Chez un animal soumis au jeûne, le cerveau devient inactif.

Dans un précédent travail [(1), (2)] nous avons montré une reprise de la sécrétion des *corpora allata* chez la femelle adulte nourrie. Le vitellus apparaît 48 h après la métamorphose. Formé essentiellement de glycoprotéines, il est décelé par la réaction de l'APS.

Chez la femelle soumise au jeûne depuis la métamorphose, l'activité des *corpora allata* est très faible et il n'y a pas de vitellogenèse.

Afin d'étudier le rôle des différentes parties du complexe céphalique, nous avons adopté la technique des greffes. On prélève des complexes céphaliques entiers (cerveau-*corpora cardiaca* - *corpora allata*) ou des cerveaux seuls, ou des *corpora allata* seuls, chez des animaux mâles ou femelles nourris. Ces organes sont implantés dans des femelles soumises au jeûne depuis la métamorphose. Les hôtes jeûnent jusqu'au prélèvement de leurs ovaires.

Résultats. — 1. *Implantation de complexes céphaliques.* — Après implantation d'un complexe céphalique, les résultats varient avec l'âge du greffon et l'âge de l'hôte. Nous constatons en effet que si le greffon possède des *corpora allata* actifs il y a apparition de gouttelettes APS positives uniquement dans les cellules folliculeuses si les hôtes sont très jeunes (de o à 48 h après l'éclosion). Chez des hôtes plus âgés, il y a synthèse du matériel APS positif dans les ovocytes.

Au contraire, si le greffon possède des *corpora allata* inactifs nous n'avons jamais observé de matériel APS positif dans les cellules folliculeuses ni dans les ovocytes chez les hôtes très jeunes. Chez les hôtes plus âgés, des gouttelettes APS positives apparaissent dans certains cas dans les cellules folliculeuses. Mais il n'y a jamais de vitellogenèse dans les ovocytes.

Cette première série d'expériences montre que le dépôt de vitellus est conditionné par la présence d'un complexe céphalique avec des *corpora allata* actifs prélevé sur un animal nourri.

Il y a une relation entre la quantité d'hormone libérée par le complexe céphalique et la vitellogenèse. En effet, deux greffons de complexes céphaliques possédant des *corpora allata* peu actifs sont capables de provoquer l'apparition de gouttelettes APS positives dans les cellules folliculeuses et un début de vitellogenèse dans les ovocytes. Ainsi la réaction de l'hôte dépend bien de la quantité d'hormone libérée par le ou les complexes implantés.

2. *Implantation de cerveaux ou de* corpora allata *seuls*. — L'implantation dans l'abdomen d'un ou deux cerveaux isolés ne déclenche jamais la vitellogenèse. Mais, par contre, les ovocytes s'accroissent jusqu'au stade de dépôt du vitellus. L'implantation de plusieurs *corpora allata* actifs à des femelles à jeun ne provoque jamais l'apparition du vitellus et les ovocytes ne subissent pas d'accroissement notable.

Discussion. — Chez la femelle de *Tenebrio molitor*, soumise au jeûne, l'implantation d'un complexe céphalique actif suffit à déclencher la vitellogenèse. Cette activité dépend de la quantité d'hormone sécrétée par les *corpora allata*.

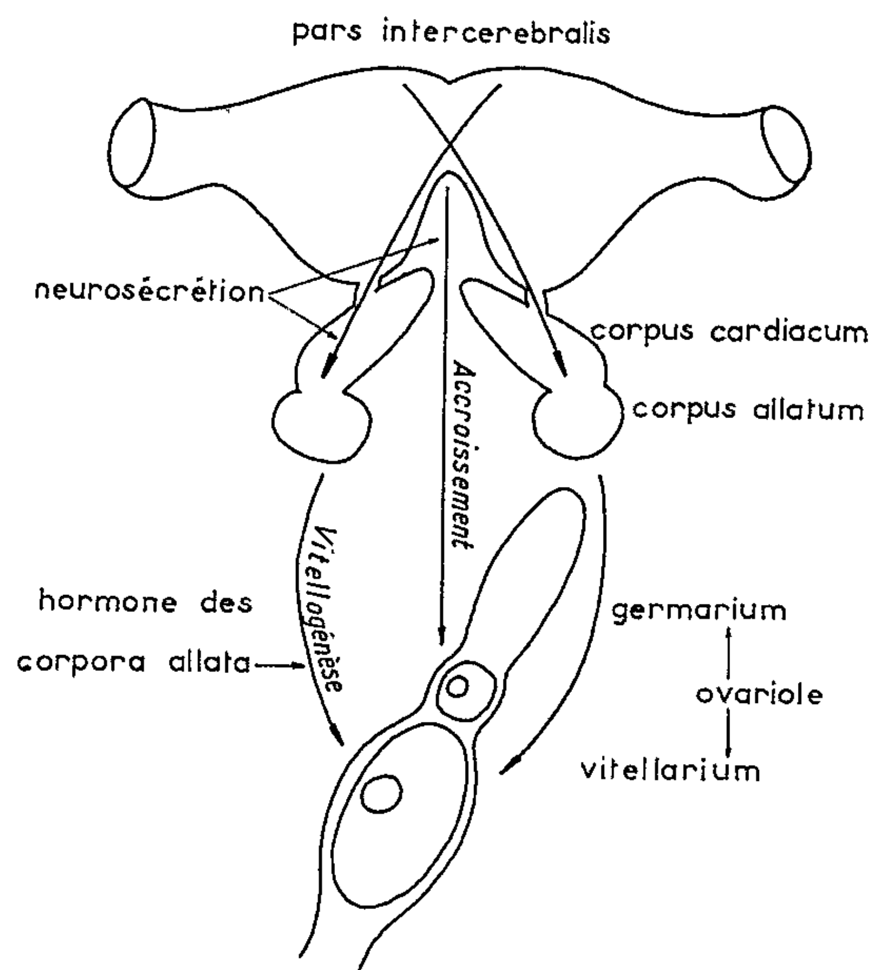


Schéma des actions hormonales qui s'exercent sur l'ovariole de *Tenebrio molitor* adulte.

Le cerveau seul provoque l'accroissement des ovocytes mais pas l'apparition du vitellus. Mordue ([3]) chez *Tenebrio molitor* et Strong ([4]) chez *Schistocerca* ont obtenu les mêmes résultats par cautérisation des cellules neurosécrétrices ou par ablation des *corpora allata*.

Les *corpora allata* implantés seuls ne provoquent pas la vitellogenèse. Leur activité ne se manifeste que s'ils sont en liaison anatomique avec le cerveau actif. Strong ([4]) arrive à la même conclusion chez *Schistocerca*.

Chez *Tenebrio molitor* adulte nous pouvons donc établir le schéma suivant (*figure*).

La neurosécrétion conditionne l'accroissement des ovocytes. Par l'intermédiaire des connexions nerveuses elle active les *corpora allata*. Ceux-ci sécrètent une hormone qui, après avoir atteint une certaine concentration, provoque le dépôt du vitellus dans les ovocytes. Si l'on soumet l'adulte

au jeûne le cerveau devient rapidement inactif. L'accroissement des ovocytes est stoppé. Le vitellus ne se dépose pas car les *corpora allata* en l'absence de la neurosécrétion restent inactifs.

Il reste enfin le problème des gouttelettes APS positives dans les cellules folliculeuses. Ce vitellus apparaît seulement quand la sécrétion des *corpora allata* est insuffisante. La vitellogenèse débute et dans ces cas on pourrait saisir une étape intermédiaire. Les cellules folliculeuses joueraient donc un rôle au cours du dépôt du vitellus. En culture *in vitro* Duveau-Hagege (5) obtient aussi le dépôt de vitellus dans les cellules folliculeuses de *Periplaneta americana*.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) TH. LENDER et A. M. LAVERDURE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1086.
(2) TH. LENDER et A. M. LAVERDURE, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 89, 1964, p. 495-509.
(3) W. MORDUE, *J. Inst. Physiol.*, 11, 1965, p. 505-511.
(4) L. STRONG, *J. Inst. Physiol.*, 11, 1965, p. 135-146.
(5) J. DUVEAU-HAGEGE, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 89, 1964, p. 66-69.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Université de Paris,
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOSPÉOLOGIE. — *Biologie de* Speophyes lucidulus *Delarouzee* (*Coléoptères* Bathysciinæ *de la tribu des* Bathysciæ, *groupe des Théléomorphes*). Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance**, transmise par M. Albert Vandel.

Le *Speophyes lucidulus* est l'unique représentant en France du groupe des Théléomorphes, division II. Son aire actuelle de répartition géographique se limite aux Cévennes (région de Ganges). Les élevages entrepris au laboratoire, suivant les techniques précédemment décrites ([1]), nous ont permis d'en connaître la biologie et, en particulier, le cycle évolutif de la larve, inconnu à ce jour.

L'extrapolation des graphiques de mortalité donne une longévité pour les imagos de 4 à 5 ans, tout à fait comparable à celle que nous avons observée chez les autres *Bathysciinæ*. Les élevages montrent que les sexes sont en proportion égale. Dans la nature, par contre, les échantillons varient beaucoup, selon que la récolte suit ou non un appâtage. Ce phénomène, déjà remarqué chez les autres *Bathysciinæ*, résulterait du fait que les femelles, ayant des exigences alimentaires quantitativement beaucoup plus grandes que les mâles (près de sept fois plus), leur présence autour des appâts s'en trouve prolongée. En l'absence d'appâts, la prédominance des femelles disparaît. Les imagos n'ont pas d'industrie particulière. On retrouve, pendant le cycle larvaire, les classiques logettes de mue et de nymphose des *Bathysciinæ*, avec les mêmes propriétés de régulation ([1]).

La ponte des femelles recueillies dans la nature démarre rapidement au laboratoire; elle est beaucoup moins étalée dans le temps que pour la plupart des autres *Bathysciinæ* : deux mois après leur capture toutes les femelles en état donnent des œufs. Le pourcentage des bonnes pondeuses est élevé. Les copulations, fréquentes, durent toute l'année. Le rythme de ponte est uniforme et indépendant des saisons. Le déterminisme de la ponte est semblable à celui que nous avons observé chez les *Bathysciinæ* et *Trechinæ* étudiés.

L'absence de mâle paraît retentir rapidement sur la fécondité de la femelle : il ne semble pas que les spermatozoïdes puissent subsister pendant 12 mois, comme chez *Isereus colasi* ([1]).

Les œufs, *oligolécithes*, mais relativement volumineux, sont émis au rythme d'un œuf tous les trois jours environ. L'ovaire, du type télotrophique, possède six ovarioles, 12 en tout comme chez les autres *Bathysciinæ*.

La maturité sexuelle est acquise 4 à 5 mois après l'éclosion imaginale.

La vie embryonnaire dure un peu plus de 2 mois. La larve qui naît est très vive. Son cycle évolutif est du type classique ([1]), avec cette particularité, rencontrée chez *Bathysciella jeanneli*, de ne plus se nourrir au deuxième stade. Des expériences sur le jeûne montrent la faible capacité

de résistance de la larve du premier stade : privée de nourriture dès sa naissance, elle ne survit pas au-delà d'un mois et meurt avant la mue, sans entamer la construction d'une logette de mue typique. Une particularité, constante chez cette espèce, mérite d'être signalée : aussitôt après la mue, la larve du deuxième stade dévore son exuvie. Des expériences faites avec de jeunes grillons substitués immédiatement à l'exuvie montrent le caractère spécifique de la réaction : la larve expulse, généralement, de la logette les proies offertes, elle ne les consomme pas. La signification de ce comportement reste obscur, car privée de son exuvie, la larve poursuit son développement normal.

Au point de vue morphologique on remarquera le très faible accroissement de taille du stade I au stade II; il y a même réduction des cerques.

La durée moyenne de la vie larvaire est de 135 jours et celle du stade nymphal de 53 jours pour les individus mâles. Chez les femelles le développement apparaît plus lent d'environ 10 %. Nous avons condensé dans le tableau suivant les valeurs moyennes, accompagnées de leur écart-type, des durées correspondant aux différents épisodes du développement post-embryonnaire.

	St I.	*n I.*	*li I.*	*L I.*	*St II.*	*n II.*	*li II.*	*L II.*	*L.*	*N.*	*T.*
♂......	37,8	19,7	21,5	16,2	91,2	0	27	66,5	–	52,6	–
	1,3	1,8	1,5	1,7	5,6	–	4	5,4	–	3,4	–
♀......	41,1	18,3	23,2	17,9	115,2	0	40,7	74,5	–	58,5	–
	0,8	1,9	2,1	2	8,9	–	11,8	11,8	–	4,4	–

Légende. — *St I*, stade *I*; *n I*, période alimentaire du premier stade; *li I*, période de vie libre du premier stade; *L I*, période de claustration en logette durant le premier stade; *St II*, stade *II*; *n II*, période alimentaire du deuxième stade; *li II*, période de vie libre du deuxième stade; *L II*, période de claustration en logette durant le deuxième stade; *L*, vie larvaire; *N*, vie nymphale; *T*, développement post-embryonnaire.

Par rapport aux autres *Bathysciinæ* à cycle évolutif classique [1], il semble que le *Speophyes lucidulus* ait une vie larvaire plus courte.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) S. Deleurance-Glacon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 5, 1963, p. 1-172.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉCOLOGIE. — *Influence du milieu sur les corrélations gonade-caractères sexuels secondaires chez le mâle de* Lebistes reticulatus (*Peters*). Note (*) de MM. **René Quillier, Bernard Marty, Jean-Claude Capmartin** et **Marcel Secondat**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Seul le milieu conditionné par un système biotique permet chez le mâle la différenciation normale de la gonade et des structures annexes. Le séjour dans le milieu non conditionné provoque une évolution anormale du testicule et du gonopode, et entraîne la stérilité. La mise en évidence de ces phénomènes peut permettre d'aborder certains aspects des corrélations endocriniennes dans le déterminisme de la différenciation des caractères sexuels secondaires permanents.

Des recherches précédentes sur la croissance de *Gambusia affinis* (Baird et Gir.) et de *Lebistes reticulatus* (Peters) dans des milieux différemment conditionnés ([1]) nous avaient montré que le gonopode des mâles pouvait dans certains cas présenter un allongement anormal et prendre une structure aberrante. Nous avons cherché à préciser, avec *Lebistes*, l'influence du milieu sur le développement du gonopode et de la gonade.

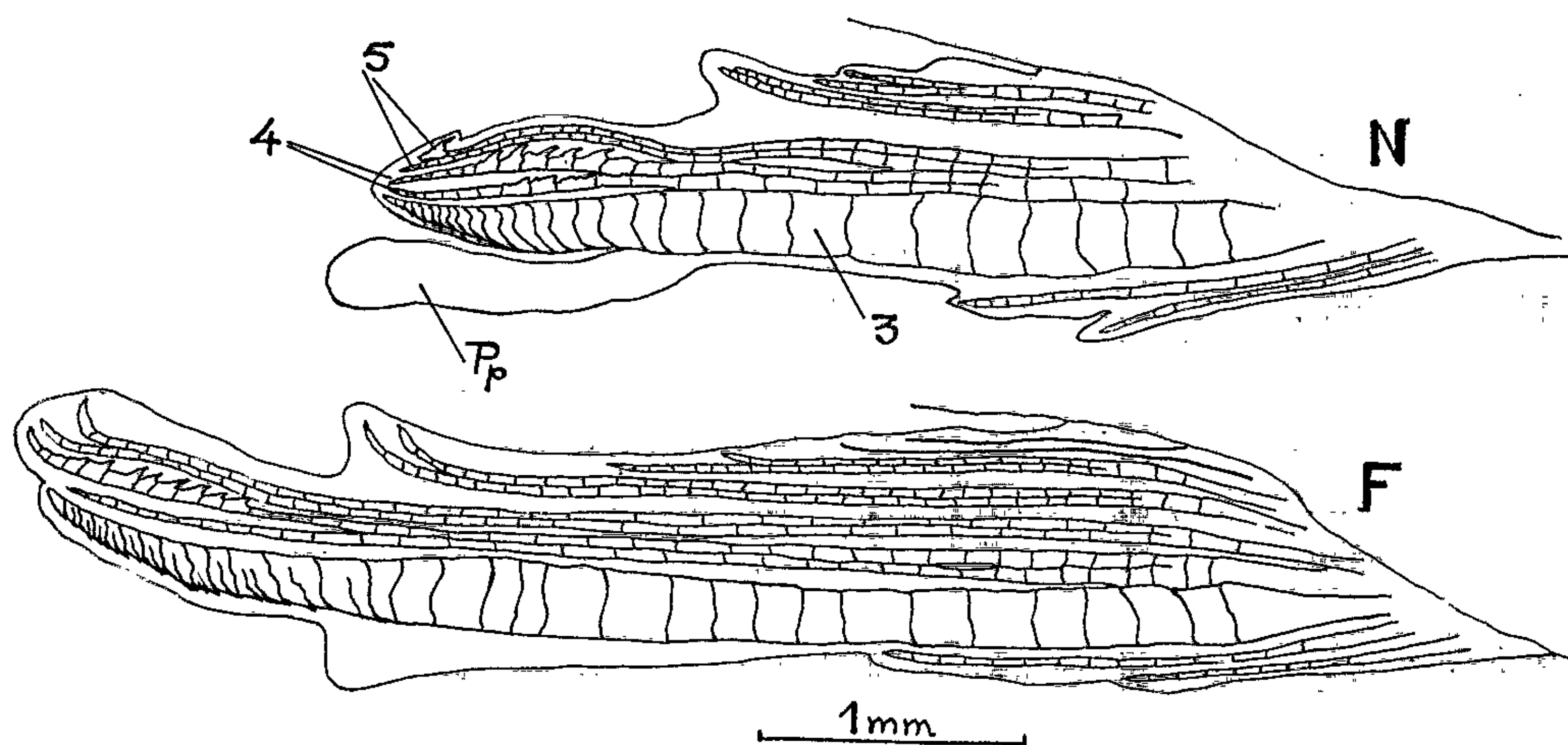


Fig. 1. — Gonopodes de *Lebistes reticulatus* mâles élevés dans deux milieux différents :
N, milieu II conditionné (système biotique);
F, milieu III non conditionné (eau seulement).

Matériel et technique. — Les alevins étaient obtenus, élevés et nourris dans les conditions précédemment décrites ([1]). Chacun des bacs expérimentaux recevait, pour une durée de 50 jours, un lot de 10 alevins d'âge et de taille semblables (sélection des poissons présumés mâles au stade précédant immédiatement la différenciation du gonopode; longueur corporelle : 10,5 mm $\pm$ 1,5). Ces bacs contenaient soit de l'eau seulement,

changée tous les 10 jours; soit le système biotique étudié (Association *Fontinalis antipyretica* et *Ludwigia palustris rotundifolia* avec *Limnea limosa* L. et *Physa acuta* Lamarck).

Le test utilisé est le rapport λ/γ représentant la *longueur postérieure du corps* (mesurée depuis le point antérieur d'insertion du gonopode jusqu'à la naissance de la nageoire caudale) sur la *longueur du gonopode.*

Les sujets d'expérience sont comparés à 100 témoins, c'est-à-dire à 100 mâles adultes prélevés au hasard dans les grands aquariums d'élevage.

La structure anatomique du gonopode et la structure histologique du testicule sont examinées.

TABLEAU I.

Fréquences des valeurs de $\frac{\lambda}{\gamma}$.

Classes.	I.	II.	III.
0,90 à 1,09.....	–	–	2
1,10 à 1,29.....	–	–	7
1,30 à 1,49.....	–	–	9
1,50 à 1,69.....	3	2	19
1,70 à 1,89.....	21	11	17
1,90 à 2,09.....	44	25	3
2,10 à 2,29.....	28	20	–
2,30 à 2,49.....	1	1	–
2,50 à 2,69.....	3	–	–
TOTAUX......	100	59	57

Valeurs des moyennes des distributions et critères t.

I....... $m_{I} = 2,019 \pm 0,019$
II...... $m_{II} = 2,017 \pm 0,02$
III...... $m_{III} = 1,573 \pm 0,032$

$t_{(m_I/m_{II})} \neq 0,1$ non significatif
$t_{(m\ /m_{III})} \neq 12$ } hautement
$t_{(m_{II}/m_{III})} = 11,6$ } significatif

I. 100 mâles adultes reproducteurs des aquariums d'élevage;
II. 56 mâles matures du milieu conditionné système biotique;
III. 57 mâles matures du milieu non conditionné (eau seulement).

RÉSULTATS. — A. *Gonopode.* — 1° *Rapport* λ/γ : Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I qui mentionne la fréquence pour des intervalles de classe de valeur 0,2, ainsi que les moyennes des distributions.

Le critère *t* sur l'estimation et l'intervalle de confiance de ces moyennes montre que l'action du milieu sur la longueur relative du gonopode est hautement significative.

2° *Structure anatomique :* Le gonopode des sujets maintenus dans l'eau seulement subit, par rapport à celui des poissons maintenus dans les milieux conditionnés, des modifications portant principalement sur l'allongement des 3e, 4e et 5e rayons, et sur le défaut de développement du prépuce. Secondairement, on remarque un moindre épaississement des 3e et 4e rayons, l'allongement des autres et une perturbation de la réalisation des structures épineuses. L'allongement se fait par l'augmentation de longueur de chaque segment osseux et non par la multiplication de ceux-ci. La phase d'accroissement du gonopode paraît prolongée dans le temps et l'apparition des structures typiques retardée. On note aussi un retard dans l'apparition de la coloration normale du corps.

B. *Testicule.* — L'analyse histologique et histochimique des individus appartenant aux deux séries expérimentales permet de constater les faits suivants :

— Série II (milieu conditionné) : les amas de tissu interstitiel sont normaux et renferment peu de cellules PAS positives. Il en est de même chez les témoins (série I) des aquariums d'élevage. Ces mâles sont fertiles.

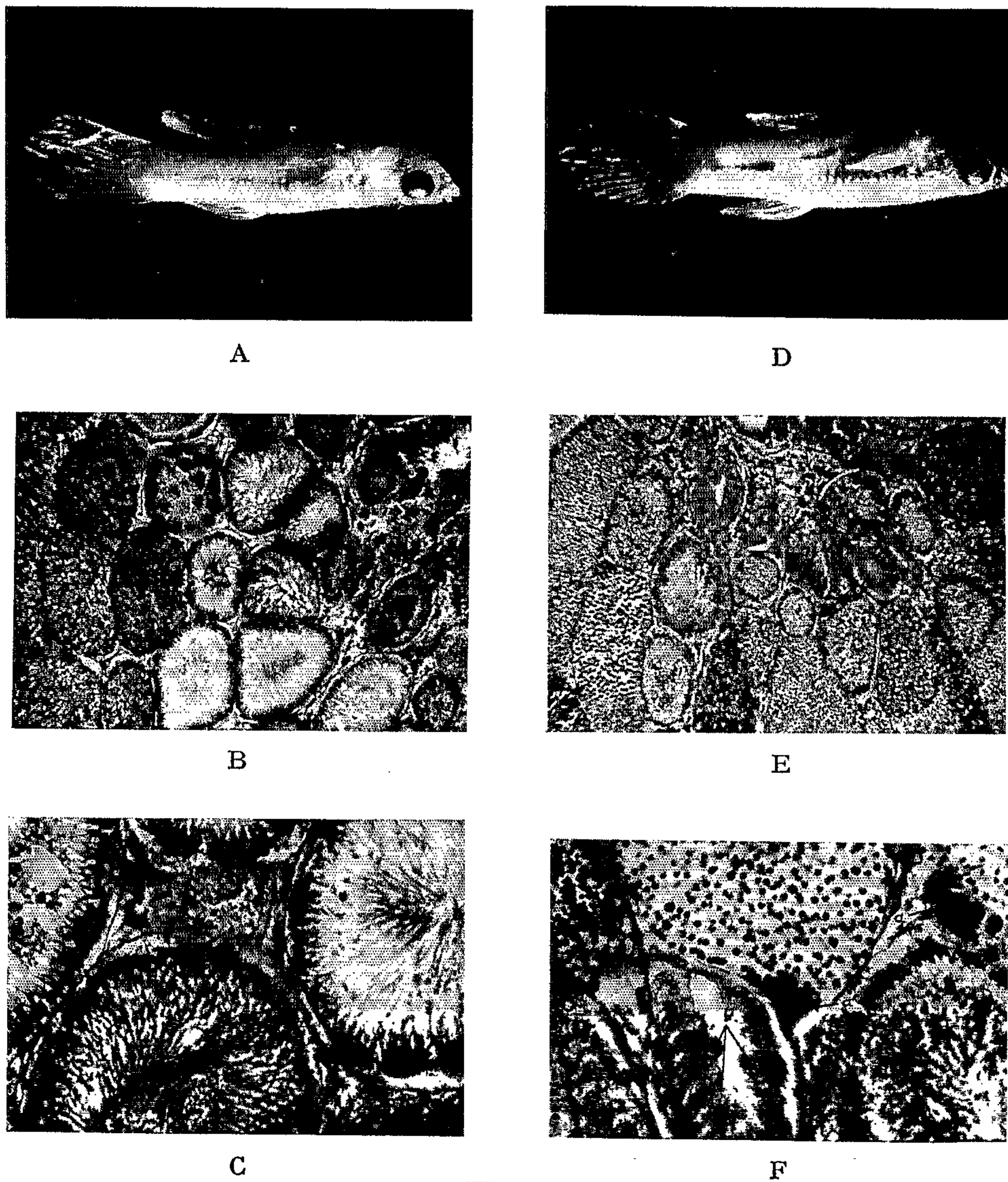


Fig. 2.

A. *Lebistes reticulatus* mâle élevé dans le milieu II conditionné (système biotique) : le gonopode est normal; B, C, coupes histologiques dans le testicule de ce mâle : la spermatogenèse et le tissu interstitiel sont normaux.

D. *Lebistes reticulatus* mâle élevé dans le milieu III non conditionné (eau seulement) : le gonopode est allongé et atypique. E, F, coupes histologiques dans le testicule de ce mâle. Remarquer le retard de la spermatogenèse, les amas de tissu interstitiel PAS positif (*a*) et les granulations PAS positives des tubules déférents (*b*).

— Série III (eau seulement) : les amas de tissu interstitiel sont volumineux et présentent de très nombreuses cellules PAS positives. Le test de Schmorl est positif. Les cellules des tubules déférents renferment aussi d'abondantes granulations PAS positives. La spermatogenèse paraît être perturbée ou tout au moins retardée. Les femelles ne sont pas fécondées par ces mâles.

Discussion. — Ces expériences peuvent s'interpréter de la façon suivante :

a. Le milieu conditionné comprenant un système biotique complexe permet chez le mâle la différenciation normale de la gonade et des structures annexes. Le milieu simple (eau) provoque une évolution aberrante. Ces deux faits suggèrent les deux hypothèses suivantes :

— l'existence d'un facteur alimentaire inhérent à la nature du microplancton dans le milieu conditionné;

— l'absence du facteur alimentaire, ou bien des conditions physicochimiques du milieu simple, déterminant un stress perturbant les corrélations endocriniennes.

b. Les évolutions histologique de la gonade et anatomique du gonopode montrent qu'à un gonopode atypique est associé un testicule dont le tissu interstitiel présente des signes de dégénérescence. On peut donc admettre que toute perturbation du taux d'androgènes testiculaires retentit sur la croissance et la différenciation du gonopode. Ceci est conforme aux observations faites par un certain nombre d'auteurs sur les *Cyprinodontes vivipares* [Turner (2) sur *Gambusia*, Grobstein (3) sur *Platypœcilus*, Hildemann (4), Hopper (5), Mohsen (6) et Régnier (7) sur *Lebistes*].

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) R. Quillier et M. Secondat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2420.

(2) C. L. Turner, *J. Exp. Zool.*, 106, 1947, p. 125-143.

(3) C. Grobstein, *Ibid.*, 106, 1947, p. 313-344 et 109, 1948, p. 215.

(4) W. H. Hildemann, *Ibid.*, 126, n° 1, 1954, p. 1-13.

(5) A. Hopper, *Ibid.*, 110, n° 2, 1949, p. 299-320 et 111, n° 3, 1949, p. 293-414.

(6) T. Mohsen, *Thèse Doct. Sc.*, Strasbourg, 1958.

(7) M. T. Regnier, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2109.

(*Station de Pisciculture et d'Hydrobiologie appliquée,
E. N. S. Agronomique,
Toulouse, Haute-Garonne.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Aspect ultrastructural de la protection exercée par la cystéamine contre les effets précoces des rayons* X *sur un organe embryonnaire cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Jean-Michel Kirrmann** et Mlle **Danielle Cuminge**, présentée par M. Étienne Wolff.

La cystéamine, administrée en solution aqueuse (16 et 64 mM) à l'intestin embryonnaire de Poulet cultivé *in vitro*, protège cet organe contre l'apparition des radiolésions cytoplasmiques précoces qu'on peut observer au microscope électronique, 2 h après une irradiation aux rayons X (7 500 et 22 500 r).

On sait qu'une forte dose d'irradiation administrée à un organe embryonnaire cultivé *in vitro* détermine très rapidement l'apparition de certaines radiolésions qu'on peut observer au microscope électronique ([1]). On sait d'autre part que la cystéamine protège l'intestin embryonnaire de Poulet contre les radiolésions tardives, c'est-à-dire la nécrose qu'on observe quelques jours après l'irradiation ([2]). La question se posait donc de rechercher dans quelle mesure la cystéamine était capable d'empêcher l'apparition des radiolésions précoces décelées à l'aide du microscope électronique.

Matériel et méthodes. — L'intestin embryonnaire de Poulet de 10 à 12 jours d'incubation est explanté en culture organotypique selon la méthode de Wolff et Haffen ([3]). Une goutte (0,05 ml) de solution aqueuse de cystéamine à diverses concentrations (16 et 64 mM) est déposée sur l'organe. Après 5 mn d'imprégnation l'excès de liquide est épongé; la culture est alors irradiée selon notre technique habituelle à différentes doses de rayons X (7 500 et 22 500 r). Après un délai de 2 h, l'organe est fixé au liquide de Palade, déshydraté et inclus dans l'épon. Des explants témoins, ainsi que des organes n'ayant subi que l'irradiation ou l'imprégnation de cystéamine sont fixés simultanément. Les pièces sont coupées à l'aide d'un ultramicrotome Porter-Blum, colorées par une solution à 5 % d'acétate d'uranyle et observées au microscope électronique Hitachi HU 11 A. Certaines pièces sont fixées au glutaraldéhyde et soumises à l'action de la ribonucléase avant la fixation au liquide de Palade, selon la technique de Sabatini et coll. ([4]).

Résultats. — L'intestin est un organe composé de différents tissus. Chaque tissu ayant sa propre radiosensibilité, nous avons choisi d'examiner les cellules des couches musculaires.

1° *Explants témoins.* — Les cellules de la musculaire présentent un noyau à double membrane très nette, des mitochondries peu nombreuses et très sombres, un réticulum endoplasmique peu développé, de nombreux ribosomes libres, et quelques faisceaux myofibrillaires (*fig.* 1).

2° *Explants imprégnés de cystéamine.* — Les altérations observées après administration de cystéamine sont discrètes pour une dose faible (16 mM).

Elles sont plus nettes pour une dose plus forte (64 mM) (*fig.* 2). On observe principalement une vacuolisation du cytoplasme où des plages de dimensions variables sont vidées de tout élément figuré. Les mitochondries sont très dilatées et plus claires que chez le témoin. Elles présentent des crêtes interrompues ou désorganisées. On observe quelquefois des dilatations de l'espace périnucléaire ainsi que de l'ergastoplasme. Les myofibrilles ne sont pas altérées.

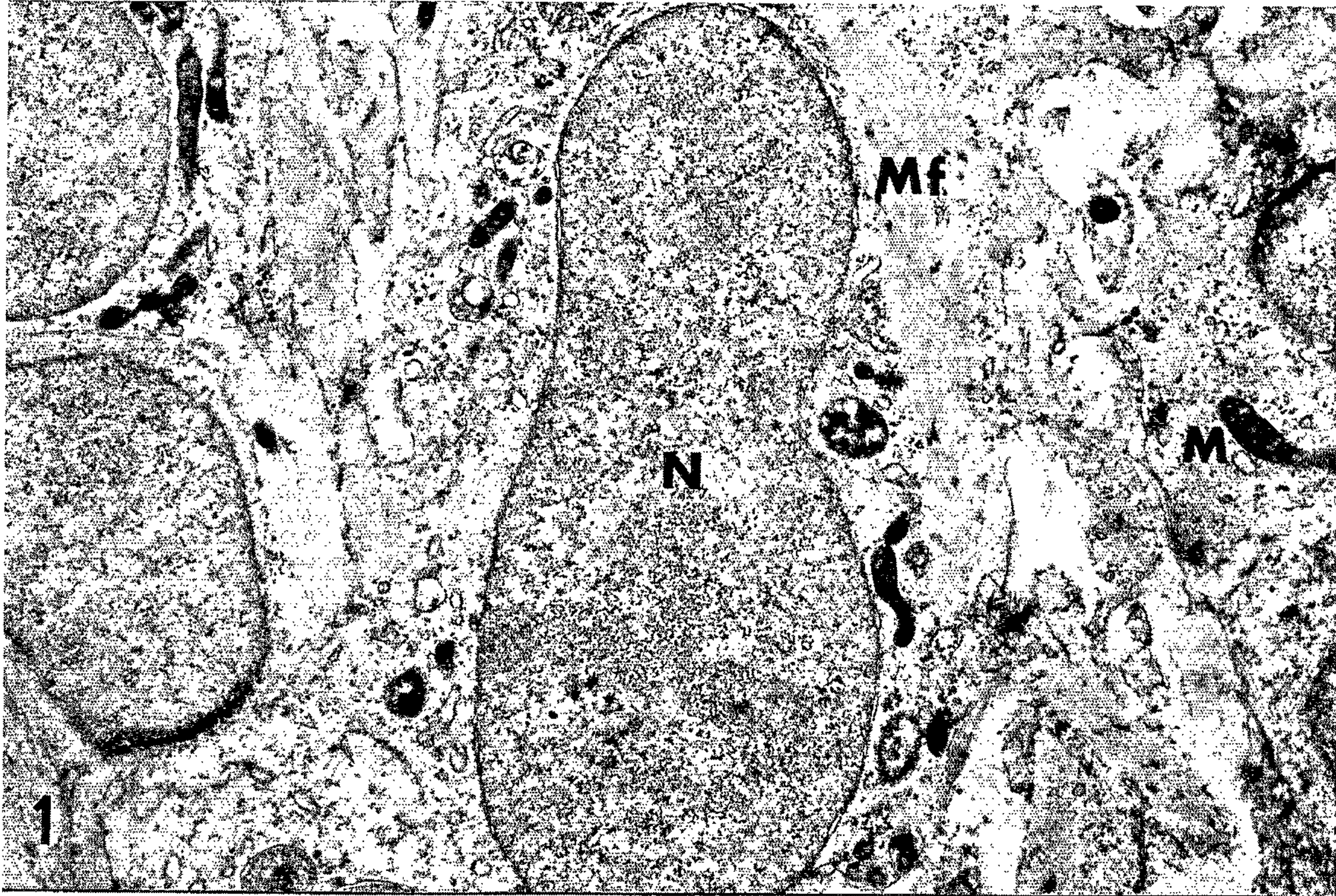
3° *Explants irradiés.* — Deux heures après une irradiation de 7 500 r, les cellules intestinales présentent de nombreuses altérations. Nous retrouvons en particulier les effets déjà décrits dans le cas du cœur embryonnaire du Poulet; elles intéressent principalement la membrane nucléaire qui se trouve dilatée et perforée, ainsi que les mitochondries ([1]). En outre, nous voyons apparaître ici des condensations très sombres de matériel cytoplasmique, formant de véritables cytopycnoses (*fig.* 3 et 4). Ce type de formation a été observé au microscope optique sur coupes histologiques colorées au vert de méthyle-pyronine et correspond à des amas de ribonucléoprotéines ([5]). La structure fine de ces formations est caractérisée par un rassemblement de granules souvent organisés de manière périodique. Ces granules sont, soit disposés en lignes parallèles, soit répartis sur les mailles d'un réseau régulier. Cette répartition d'aspect cristallin a été observée par Scheib ([6]) sur le canal de Müller de l'embryon de Poulet au moment où ce canal entre en régression. Cet aspect n'est donc pas spécifique de l'action des rayons X, mais paraît lié aux processus de nécrose cellulaire. Les granules formant ces réseaux sont des ribosomes. En effet, ils en ont l'aspect et le diamètre, et d'autre part ils n'existent pas si l'on observe au microscope électronique des coupes de tissu irradié traitées par la ribonucléase. On peut donc conclure que l'irradiation détermine un certain nombre de cellules à présenter des condensations de ribonucléoprotéines, sortes de pycnoses cytoplasmiques comparables aux pycnoses nucléaires constituées de condensations de chromatine.

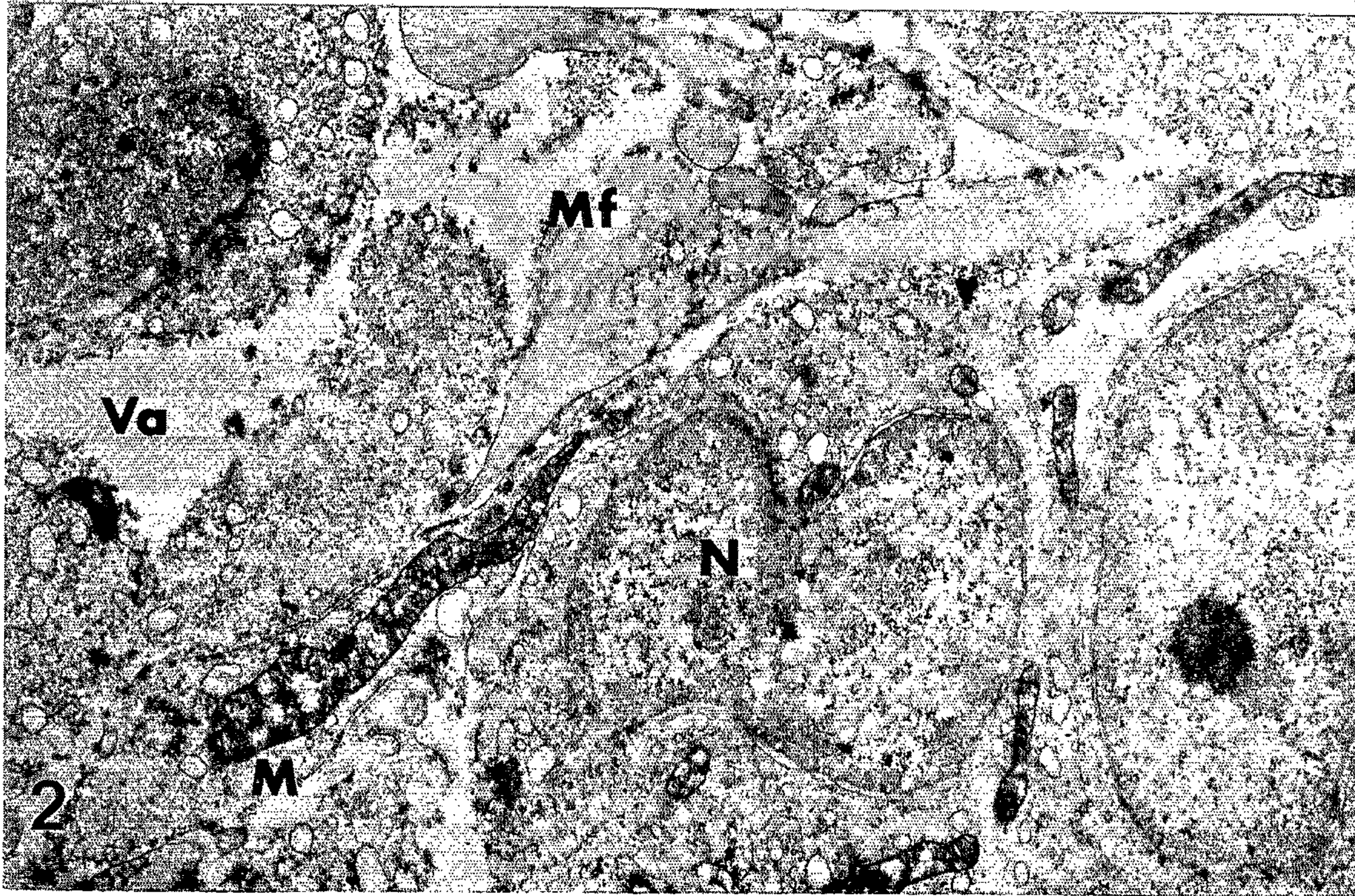
4° *Explants protégés.* — La protection exercée par la cystéamine vis-à-vis des radiolésions est très remarquable au niveau de l'ultrastructure (*fig.* 5). On s'aperçoit en effet que le tissu protégé ne présente que les lésions déterminées par la cystéamine. Cette substance empêche l'apparition des cytopycnoses qui, très fréquentes dans le tissu irradié, ne s'observent qu'exceptionnellement dans le tissu protégé. Le degré de protection, apprécié d'après l'état des structures cellulaires vues au microscope

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Musculaire de l'intestin de Poulet de 10 jours d'incubation. N, noyau; M, mitochondrie; Mf, myofibrille (G × 9100).

Fig. 2. — Effet d'une imprégnation de cystéamine (64 mM) : Gonflement des mitochondries, vacuolisation du cytoplasme (Va), dilatation de l'ergastoplasme et de l'espace périnucléaire. (G × 9100).


Mf
N
M
1


Mf
Va
N
M
2

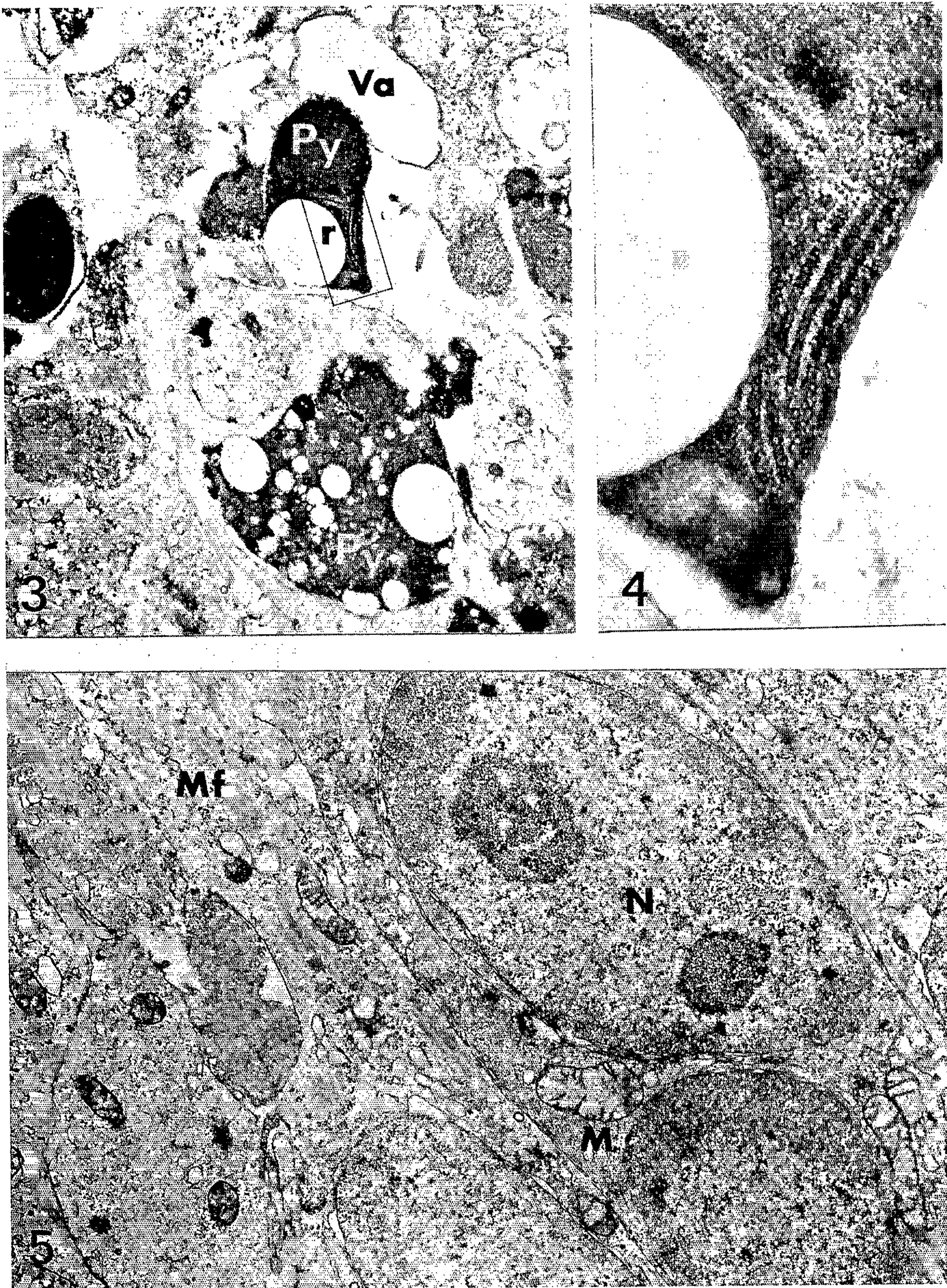

Va
Py
r
Py
3
4
Mf
N
M
5

Fig. 3. — Effets d'une irradiation de 7 500 r : apparition de cytopycnoses (Py) formées de ribosomes condensés ou alignés (r), vacuolisation importante du cytoplasme (Va) (G × 9100).

Fig. 4. — Détail de la figure 3. Alignement de ribosomes (G × 41800).

Fig. 5. — Effets d'une imprégnation de cystéamine (64 mM), suivie d'une irradiation de 7 500 r : pas de cytopycnose, mitochondries gonflées (G × 9100).

électronique, est d'autant meilleur que la solution de cystéamine injectée est plus concentrée, et que la dose d'irradiation est moins forte. Pour une injection de cystéamine à la concentration de 64 mM et une dose d'irradiation de 7 500 r, le tissu apparaît presque normal. Seules les mitochondries sont gonflées sous l'effet de la solution injectée. Cette même substance est moins efficace contre une irradiation de 22 500 r. Utilisée à la concentration de 16 mM, la cystéamine conserve une action radioprotectrice importante. On observe cependant quelques éléments pycnotiques, isolés dans des plages d'aspect normal. Les résultats les meilleurs sont obtenus lorsqu'on irradie à la dose de 7 500 r un intestin préalablement traité par la cystéamine à la concentration de 64 mM.

Conclusions. — Les observations présentées ci-dessus montrent que la cystéamine protège l'intestin embryonnaire cultivé *in vitro* contre l'apparition des lésions cytoplasmiques précoces observables au microscope électronique. Cette protection consiste en une diminution considérable du nombre et de l'étendue des condensations de ribonucléoprotéines qu'on observe dans le cytoplasme des cellules irradiées. Les radiolésions importantes provoquées par les rayons X sont quasiment supprimées. Seules subsistent quelques altérations discrètes provoquées par la cystéamine, et qui intéressent principalement les mitochondries.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J.-M. Kirrmann, G. Le Douarin et D. Cuminge, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 671.
(2) J.-M. Kirrmann, *J. Embryol. exp. morph.*, 10, 1962, p. 27-37.
(3) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas rep. biol. med.*, 10, 1962, p. 463-472.
(4) D. D. Sabatini, K. Bensch et R. J. Barrnett, *J. cell. biol.*, 17, 1963, p. 19.
(5) J.-M. Kirrmann, *Bull. biol.*, 96, 1962, p. 365-463.
(6) D. Scheib, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1252.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale
du Collège de France et du C.N.R.S.,
49 bis, avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Activité radioprotectrice de composés hétérocycliques azotés dérivés de l'imidazole et du benzimidazole.* Note (*) de M. **Renaud Rinaldi**, M[lles] **Yvette Bernard** et **Monique Guilhermet**, transmise par M. Louis Néel.

Les résultats précédemment obtenus avec l'imidazole et le benzimidazole dans le domaine de la radioprotection chimique contre les radiations ionisantes [(1) à (4)] nous ont incités à poursuivre notre expérimentation avec quelques-uns des composés dérivés de ces noyaux.

Matériel et technique. — Le test choisi pour l'évaluation de l'activité radioprotectrice des substances étudiées est la réduction de la mortalité chez des souris soumises à une exposition létale de rayons X (DL_{100}/30 jours); les conditions expérimentales ont été antérieurement décrites [(1) à (4)].

Résultats. — Le tableau I rassemble les résultats des 11 composés étudiés. Il ressort de son examen que si huit de ces composés ont une activité faible ou nulle, trois d'entre eux, au contraire, assurent une protection valable se traduisant par une survie allant de 50 à 100 % des animaux irradiés; ce sont le 1-naphtyl-méthyl-2-imidazoline, le 2-méthyl-benzimidazole et le (2.6-diméthyl-4-tertiobutyl-phényl) méthyl-2-imidazoline (5).

Le premier de ces composés paraissant le plus efficace, nous avons entrepris une étude plus complète de son action. Ce travail, qui a porté sur 625 souris, nous a permis d'évaluer l'activité radioprotectrice en fonction des doses de protecteurs, de l'exposition aux rayons X, du sexe des animaux et du temps séparant l'injection du début de l'irradiation.

Les résultats de ces expériences, groupés dans le tableau II, permettent les constatations suivantes :

1° pour diverses expositions et une dose constante de radioprotecteur, on constate que lorsque l'exposition augmente les pourcentages de survie diminuent à peu près dans les même proportions pour les deux sexes;

2° pour une exposition déterminée (700 R) les résultats obtenus en fonction des doses de naphtyl-méthyl-imidazoline injectées montrent que l'effet protecteur est :

— plus régulier et plus important pour les femelles que pour les mâles;

— d'autant plus faible, chez les femelles, que la dose augmente.

En effet, dans ce cas, les résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec la dose expérimentée la plus faible (moins de 20 % de celle qui correspond à la DL_{50}); il est à noter que ce fait n'a pas été retrouvé chez le mâle;

3° si des intervalles de temps différents séparent l'injection de l'irradiation (5 à 120 mn), l'effet protecteur diminue lorsque ce temps augmente et la substance protectrice, dont l'action est encore intéressante si l'injection est faite 1 h avant l'irradiation, devient inefficace si cet intervalle de temps atteint 2 h.

TABLEAU I.

Produit étudié.	Solution utilisée. Solvant.	Solution utilisée. Concentration (mg/ml).	Toxicité DL_{50} (mg/g).	Protection *in vivo*. Dose (mg/g).	Protection *in vivo*. Survie (%).
1-naphtyl-méthyl-2-imidazoline...	S. P. I. (*)	1	0,083	0,015	100
				0,025	95
				0,035	90
				0,045	76
2-méthyl-amino-2-imidazoline....	S. P. I.	20	0,40	0,10	0
				0,20	3
				0,30	0
1-β-hydroxy-éthyl-2-imidazolidine thione........................	S. P. I.	50	1,4	0,70	0
				0,90	5
Acide imidazole acétique.........	S. P. I.	15	0,57	0,30	0
				0,40	13
5-amino-benzimidazole..........	Propanediol 10 %	20	0,60	0,20	13
				0,30	13
				0,40	6
2-amino-benzimidazole..........	Propanediol 10 %	10	0,16	0,06	13
				0,08	20
				0,10	6
2-méthyl-benzimidazole..........	Propanediol 10 %	10	0,36	0,20	60
4-aza-benzimidazole.............	S. P. I.	15	0,86	0,35	20
				0,45	0
				0,55	0
(Tolyl-5-hydroxyphenyl-amino-méthyl)-2-imidazoline HCl (régitine)......................	S. P. I.	10	0,16	0,08	3
				0,10	0
Phényl-benzyl-amino-méthyl-2-imidazoline (antistine)......	S. P. I.	2	0,13	0,065	0
				0,08	0
(2-6 diméthyl-4-tertiobutylphényl) méthyl-2-imidazoline (otrivène).	S. P. I.	1	0,047	0,025	70
				0,035	50

(*) S. P. I., soluté physiologique isotonique.

Conclusions. — L'étude de l'action radioprotectrice des dérivés de l'imidazole et du benzimidazole expérimentés, paraît conduire à des résultats intéressants. En effet, la survie obtenue chez la souris femelle soumise à une exposition létale peut respectivement atteindre 60, 70

TABLEAU II.

Exposition (rœntgens).	Dose du radioprotecteur (mg/g d'animal).	Temps séparant l'injection de l'irradiation (mn).	% de survie pour les femelles.	% de survie pour les mâles.
600	0,045	5	100	80
700	0,045	5	76	45
800	0,045	5	56	13
900	0,045	5	20	0
700	0,015	5	100	57
	0,025	5	95	33
	0,035	5	90	56
	0,045	5	76	45
700	0,035	5	–	56
	0,035	30	–	46
	0,035	60	–	40
	0,035	120	–	0
	0,035	Après irradiation	–	0
700	0,045	5	–	45
	0,045	30	–	44
	0,045	60	–	33
	0,045	120	–	0
	0,045	Après irradiation	–	0

et 100 % pour le 2-méthyl-benzimidazole, le 2.6-diméthyl-4-tertiobutyl-phényl) méthyl-2-imidazoline et le 1-naphtyl-méthyl-2-imidazoline.

Pour ce dernier produit en particulier, il est à remarquer que son activité, qui est plus importante et plus régulière chez les femelles que chez les mâles, passe par un maximum pour des doses très éloignées de la dose toxique et qu'elle est encore très intéressante 1 h après l'injection.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) R. RINALDI et Y. BERNARD, *Étude de l'activité radioprotectrice du noyau imidazole et de quelques-uns de ses dérivés* (*III*e *Congrès international d'Hygiène et de Médecine préventive*, Vienne, 27-30 mai 1962; Rapport C. E. A. n° 2207).

(2) R. RINALDI et Y. BERNARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4217.

(3) R. RINALDI et Y. BERNARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6251.

(4) R. RINALDI et Y. BERNARD, *On the radioprotective properties of heterocyclic nitrogenous compounds* (*First International Symposium on Radiosensitizers and Radioprotective Drugs*, Milano, Italy, 1964; *Progress in Biochemical Pharmacology*, 1, 8 pages; Rapport C. E. A. n° R 2582).

(5) Ce dernier composé commercialisé sous le nom d'otrivène nous a été fourni ainsi que la régitine et l'antistine par les Laboratoires Ciba.

(*Laboratoire de Radiobiologie du Centre d'Études nucléaires et Institut des Isotopes radioactifs de Grenoble*).

BIOCHIMIE. — *Rythme biologique de la testostérone libre du plasma chez l'Homme adulte sain : existence d'une variation circadienne.* Note (*) de MM. **Fernand Dray**, **Alain Reinberg** et **Jacques Sebaoun**, présentée par M. Robert Debré.

Le taux de la testostérone libre du plasma a été évalué avec précision par une technique de double dilution isotopique chez cinq hommes adultes sains respectant une activité diurne et un repos nocturne. En effectuant ces dosages toutes les 6 h, on met en évidence un rythme circadien de cette hormone avec un minimum vers 01 h du matin.

Certaines fonctions endocriniennes de l'Homme adulte sain, étudiées dans des conditions définies et reproductibles, s'avèrent soumises à un rythme biologique d'environ 24 h (rythme circadien) [(5), (6)] : il en est ainsi du taux de cortisol plasmatique, des 17-hydroxycorticostéroïdes et des 17-cétostéroïdes urinaires [(1), (3), (11)]. La technique utilisée, basée sur le principe de la double dilution isotopique [(2), (7)] (testostérone $4C^{14}$, anhydride acétique H^3), nous a permis d'aborder avec précision le dosage de la testostérone (17β-hydroxy-4-androsten-3-one) libre plasmatique et de mettre en évidence une variation circadienne de son taux.

Sujets. — L'étude porte sur cinq hommes adultes, en bonne santé apparente, âgés de 20 à 42 ans ayant gardé leur activité professionnelle et ayant un mode de vie comparables : coucher entre 22 et 24 h, lever vers 07 h. Chez chaque sujet, une série de prélèvements de sang furent effectués toutes les 6 h, aux environs de 07 h, 13 h, 19 h et 01 h (tableau I).

Technique. — Le plasma est décanté immédiatement après la centrifugation de 50 ml de sang prélevé par ponction veineuse à l'aide d'une seringue héparinée. Tous les échantillons provenant d'un même sujet sont traités simultanément. Une quantité précise (de l'ordre de 3 000 c/mn) de testostérone $4C^{14}$ (12) (activité spécifique : 52 mCi/mM) est ajoutée à chaque échantillon de plasma. Les stéroïdes libres sont extraits trois fois par 2 vol de dichlorométhane Merck. L'extrait est lavé par de la soude N, puis de l'eau et évaporé à sec à 40°C, sous azote. La testostérone est séparée des autres stéroïdes libres par une chromatographie de partage sur colonne de célite (4), dans le système hexane-benzène-méthanol-eau 3 : 7 : 7 : 3. La testostérone, débarrassée des graisses par un volume d'hexane, est ainsi bien séparée des stéroïdes moins polaires (en particulier du 3α-hydroxy-5α-androstan-17-one, du 3β-hydroxy-5-androsten-17-one, et du 3α-hydroxy-5β-androstan-17-one) mais mal détachée du 17α-hydroxy-4-androsten-3-one. L'éluat correspondant à la radioactivité est évaporé à sec dans un tube à acétyler. L'acétylation est réalisée par de l'anhydride acétique ^3H d'activité spécifique 50 mCi/mM (12) et déterminée par une modification de la méthode de Kliman et Peterson (9). A chaque échantillon,

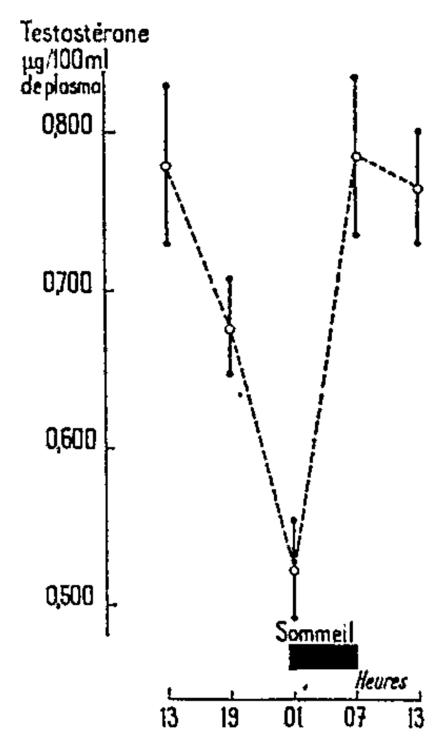
TABLEAU I.

		Heures.	AT (a).	Rapport H^3/C^{14}. Complexe (b). 1.	2.	Moyenne.	Testostérone (µg/100 ml).
Sujet I (42 ans)	1.....	13	2,86	2,98	2,98	2,98	0,688
	2.....	19	2,98	3,01	3,00	3,00	0,667
	3.....	01	2,40	2,26	2,29	2,28	0,512
	4.....	07	2,77	2,75	2,73	2,74	0,682
	5.....	13	3,32	2,99	3,02	3,00	0,725
Sujet II (20 ans)	1.....	19	2,91	2,99	2,86	2,92	0,786
	2.....	01	2,08	2,06	2,05	2,05	0,457
	3.....	07	2,49	2,40	2,47	2,43	0,679
	4.....	13	2,77	2,65	2,75	2,70	0,742
Sujet III (25 ans)	1.....	19	1,87	1,98	1,97	1,98	0,610
	2.....	01	1,62	–	1,67	1,65	0,505
	3.....	07	2,59	2,60	2,63	2,60	0,840
Sujet IV (32 ans)	1.....	07	2,17	2,26	2,27	2,26	0,833
	2.....	13	2,08	2,26	2,37	2,31	0,813
	3.....	19	1,77	1,82	1,84	1,83	0,643
	4.....	07	2,06	–	2,10	2,08	0,800
				AT.			
Sujet V (20 ans)	1.....	13	2,86	2,90	–	2,88	0,835
	2.....	19	2,44	2,40	–	2,42	0,680
	3.....	01	2,22	2,26	–	2,24	0,610
	4.....	07	3,10	3,30	–	3,20	0,930
	5.....	13	2,89	2,88	2,89	2,89	0,830

(a) Acétate de testostérone.
(b) Benzhydrazone d'AT.

on ajoute 10 µl d'anhydride acétique ^3H et 10 µl de pyridine Merck redistillée. L'acétylation se poursuit à 25°C pendant 18 h. L'extrait est évaporé à sec sous hotte. On élimine les traces d'anhydride acétique et de pyridine en reprenant l'extrait par de petites fractions de benzène et de méthanol et l'on ajoute 30 µg d'A.T. (a) non radio-actif. L'extrait est purifié par une série de chromatographies en couche mince (CCM) et sur colonne de célite (tableau II). L'utilisation de systèmes variés permet d'obtenir un rapport $^3H/^{14}C$ constant (tableau I). La mesure de la radioactivité, lors de la dernière chromatographie de partage sur une partie aliquote de chaque tube, donne une première estimation du rapport $^3H/^{14}C$. Les activités sont comptées dans un spectromètre à scintillation liquide Packard 3003, utilisé à tension constante. Le réglage des canaux est réalisé de façon à obtenir un rendement de 30 % pour ^3H et de 43 % pour ^{14}C. Le temps de comptage de chaque échantillon doit permettre une précision statistique de 1 %. L'aliquot restant est évaporé à sec et complexé en présence

de 1 ml d'une solution de benzhydrazine à 1 % dans le méthanol et 0,2 ml d'acide acétique pendant 24 h à 25°C. On évapore le méthanol et l'on extrait la phase aqueuse par 20 ml de dichlorométhane. La benzhydrazone de l'acétate de testostérone ainsi obtenue est chromatographiée sur colonne de célite dans le système hexane-benzène 7 : 3 comme phase mobile et formamide comme phase stationnaire. On obtient ainsi une nouvelle



Variations du taux plasmatique de la testostérone libre
en fonction de l'heure exprimé en microgrammes par 100 ml + ou — une erreur standard.

valeur du rapport $^3H/^{14}C$ qui ne doit pas différer de la valeur obtenue dans l'acétate (tableau I). Nous ne pouvons insister ici sur les détails des techniques, ni sur le calcul final. Précisons cependant que nous avons vérifié par des moyens rigoureux la spécificité, la reproductibilité et la sensibilité de la méthode utilisée qui sera décrite ailleurs.

TABLEAU II.

	Support.	Systèmes.		R_f.	
C. C. M. (*)...	Silicagel G	Benzène-acétate d'éthyle	3/1	AT	0,48
	Silicagel G	Hexane-acétate d'éthyle	1/1	AT	0,52
	Alumine	Dichlorométhane		AT	0,37
				A. Épi T.	0,52
	Alumine	Benzène-éther	1/1	AT	0,36
				Volume de rétention.	
Colonnes.....	Célite n° 535	Hexane-Benzène-MeOH—H_2O- (3 : 7 : 7 : 3)		Testo.	4ᵉ, 5ᵉ
		Hexane-formamide		AT	2ᵉ
		Cyclohexane-nitrométhane-MeOH- (2 : 1 : 1)		AT	4ᵉ, 5ᵉ
		Hexane-benzène-(7 : 3)-formamide		Complexe	2ᵉ, 3ᵉ

(*) C. C. M. : Chromatographie en couche mince.

Résultats (tableau I et *fig.* 1). — Il existe aussi bien chez chaque sujet que dans le groupe considéré une variation circadienne de la testostérone libre plasmatique : dans les conditions de notre étude, on observe une chute significative vers 01 h. Par contre, les valeurs obtenues à 07 et 13 h ne diffèrent pas significativement entre elles.

Discussion. — Les auteurs qui ont étudié la testostérone plasmatique libre n'ont pas observé de variation du taux de l'hormone [(8), (10)]. Il faut cependant remarquer que leurs publications font état de prélèvements effectués entre 08 et 16 h et que, dans ces conditions, leurs chiffres sont comparables à ceux que nous avons trouvés. La comparaison des rythmes circadiens du taux de la testostérone libre du plasma et de celui du cortisol (publication ultérieure) fait apparaître entre eux un décalage dans le temps (sujets 1 et 5). De tels rythmes supposent une organisation temporelle [(5), (6)] à plusieurs niveaux, notamment l'hypothalamus, l'hypophyse, la glande sécrétrice et les tissus périphériques. Le taux plasmatique de l'hormone, qui est seul étudié ici, peut être considéré comme la résultante de ces quatre fonctions au moins, mais il ne permet pas d'apprécier l'importance relative de chacune d'entre elles.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) F. C. Bartter, C. S. Delea et F. Halberg, *Ann. New York Acad. Sc.*, 98, 1962, p. 969.
(2) H. G. Burger, J. R. Kent et A. C. Kellie, *J. Clin. Endocr.*, 24, 1964, p. 432.
(3) R. P. Doe, E. B. Flink et M. G. Goodsell, *J. Clin. Endocr.*, 16, 1956, p. 196.
(4) E. Gurpide, M. Angers, R. L. Vandewielle et S. Lieberman, *J. Clin. Endocr.*, 22, 1962, p. 935.
(5) F. Halberg, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, 25, 1960, p. 289.
(6) F. Halberg, *Perspectives in Biology and Medicine*, 3, 1960, p. 491.
(7) B. Hudson, J. Coghlan, A. Dulmanis, M. Wintour et I. Ekkel, *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sc.*, 41, 1963, p. 235.
(8) M. A. Kirschner, M. B. Lipsett et D. R. Collins, *J. Clin. Invest.*, 44, 1965, p. 657.
(9) B. Kliman et R. E. Peterson, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1963.
(10) J. F. Tait et R. Horton, *Steroïds*, 4, 1964, p. 365.
(11) F. H. Tyler, L. Migeon, A. A. Florentin et L. T. Samuels, *J. Clin. Endocr.*, 14, 1954, p. 774.
(12) New England Nuclear Corp. Boston Mass.

(Clinique médicale de la Pitié, 83, boulevard de l'Hôpital, Paris, 13e et Chaire de Biochimie médicale de la Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

BIOCHIMIE. — *Étude sur le pouvoir radiorestaurateur des acides désoxyribonucléiques hétérologues et isologues chez la Souris.* Note (*) de MM. **Roland Vilagines** et **Jacques Ménager**, présentée par M. René Fabre.

Les acides désoxyribonucléiques hétérologues et isologues injectés par voie intrapéritonéale à la dose de 1 mg/ml après irradiation à dose léthale ou supraléthale accroissent la survie et atténuent la perte de poids des souris irradiées.

Les tissus intestinaux des animaux irradiés étant protégés par l'AET-thiogel, on peut en déduire que le processus de restauration se situe au niveau des organes hématopoiétiques.

L'existence d'un pouvoir radiorestaurateur dû au DNA a été décrite par plusieurs auteurs [(4), (7), (9), (10), (11), (12), (13), (14)]. Cette propriété est cependant difficile à mettre en évidence; l'effet observé dépend du DNA, du choix des espèces animales, de l'importance et de la répartition des doses de rayonnement et son ampleur varie suivant le test biologique retenu pour le suivre (courbe de poids, temps de survie, numération cellulaire sanguine, altérations histologiques ou réactions immunologiques).

La présente Note a pour but d'exposer les résultats obtenus lors d'expériences effectuées chez des souris traitées par des DNA hétérologues (veau) ou homologues (souris) à diverses concentrations.

Dans certaines de ces expériences, nous avons également tenté d'observer un effet de radiorestauration à longue échéance du DNA : les animaux traités par le DNA sont d'abord irradiés trois fois à 300 r; la dose léthale (1000 r) ainsi qu'un nouveau traitement par le DNA ne sont administrés que 45 jours après cette triple irradiation initiale.

Tous les animaux ont été gavés par voie buccale, immédiatement avant une irradiation X, par un gel d'AET-thiogel (6); cette manipulation a pour but de protéger localement les tissus intestinaux et de rendre ainsi prépondérantes les atteintes des centres hémoformateurs dans la réaction post-irradiative des animaux. On peut penser, en effet, que le DNA agit au niveau de ces centres [(2), (13)].

Le DNA est préparé soit à partir du thymus de veau, soit à partir d'intestins de souris par la méthode de Kay et coll. (5). Il ne contient pas de RNA et renferme moins de 0,3 % de protéines dosées par la méthode de Lowry (8), avec un étalon versatol (sérum humain complet); son coefficient de sédimentation S^0_{20} est 17,2 S (veau) et 21,3 (souris); l'hyperchromicité est supérieure à 2.

Ces DNA sont dissous dans NaCl 0,15 M à concentration de 1 mg/ml estimée par la méthode de Burton (1). Ces solutions sont stérilisées en vue de leur conservation, par tyndallisation en ampoules scellées, 1 h à 60°C, 3 jours de suite.

Le DNA hydrolysé utilisé dans certaines séries de contrôle est obtenu par action de la DNase pancréatique pendant 4 h à 37°C (Worthington)

à pH 7,5 en tampon tris 0,1 M, en présence de $MgSO_4$ $1,5.10^{-4}$ M, la concentration d'enzyme est 5 μg/mg de DNA.

Des souris Swiss, âgées de 2 à 3 mois, pesant de 25 à 35 g, de même sexe, reçoivent par voie buccale, une solution aqueuse double de 2-amino-éthyl-isothiouronium (AET) (NBC) et de gélatine soufrée (thiogel) (Schwarz) préparée suivant la méthode de Latarjet et coll. ([6]), par dose de 8,5 mg d'AET et de 100 mg de thiogel dissous dans 1 ml d'eau, en deux ingestions espacées de 20 mn.

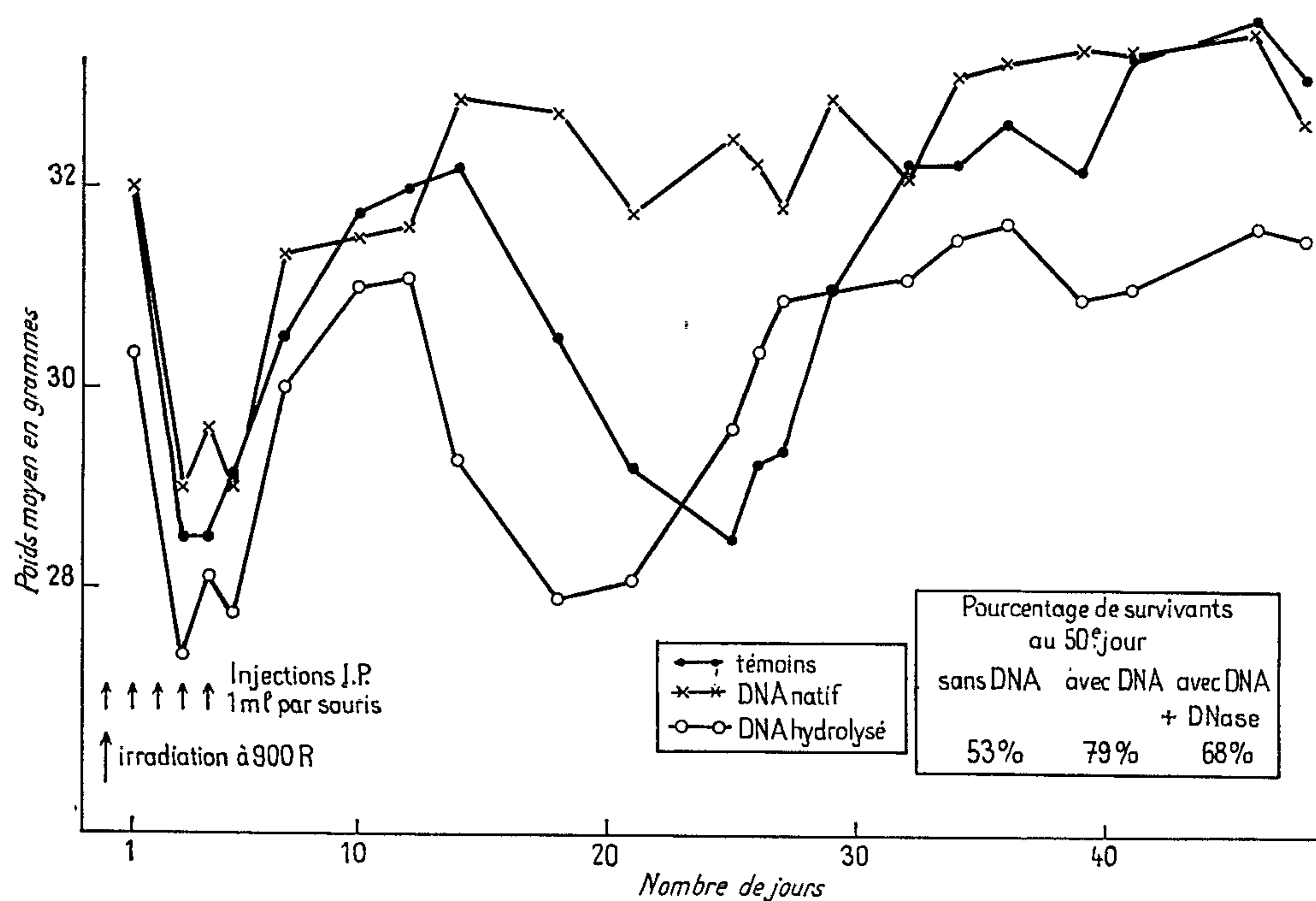


Fig. 1. — Variation du poids et taux de survie de souris swiss irradiées une fois et traitées par un DNA hétérologue.

L'AET-thiogel est un excellent radioprotecteur; après une irradiation de 990 r, 50 % des souris traitées survivent contre 10 % des souris témoins, 20 jours après irradiation.

Dix minutes après l'administration d'AET-thiogel, les souris sont irradiées à l'aide d'un générateur à rayons X (C. G. R.) dans les conditions suivantes : 220 kV; 12 mA; 0,2 mm Cu; champ : 30×30 cm; distance source-cage : 70 cm. Pendant l'irradiation, les souris sont enfermées dans une cage de plexiglass comportant 12 logettes individuelles. La dose de radiations reçues par les souris est estimée à l'aide d'une chambre d'ionisation Baldwin Ionex MK 3.

Dans une première expérience, une solution de DNA de thymus de veau est injectée par voie intrapéritonéale après une irradiation X de 900 r,

les témoins recevant soit le solvant du DNA, soit le DNA hydrolysé, chaque lot comprenant 20 souris. L'injection est répétée 5 jours de suite chaque fois à raison de 1 mg/ml de DNA par souris. Le poids moyen et la survie des souris sont suivis pendant 50 jours (*fig.* 1). On voit que le DNA hétérologue natif s'oppose à une diminution marquée de poids et réduit la mortalité consécutive à l'irradiation X.

Dans une deuxième expérience, où a été utilisé un DNA isologue, les doses de rayons X auxquelles les souris sont d'abord soumises ne sont

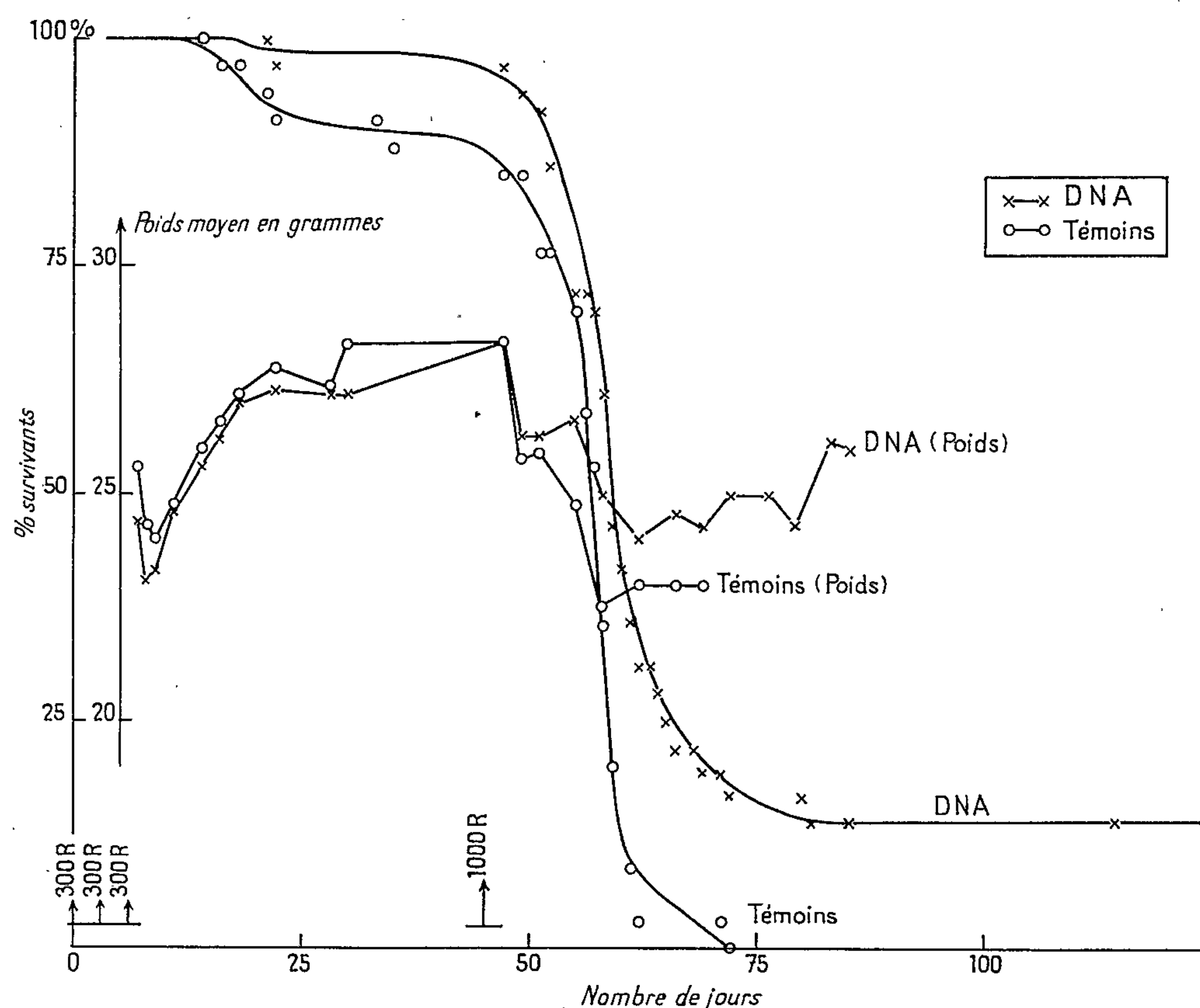


Fig. 2. — Variations de poids et taux de survie de souris swiss irradiées de façon fractionnée et traitées avec un DNA isologue (2 lots de 36 souris).

pas léthales et sont distribuées de la façon suivante : 300 r trois fois de suite, à 3 jours d'intervalle, une injection de DNA précédant chaque irradiation. 45 jours après la première irradiation, les souris sont soumises à une irradiation léthale de 1000 r, également accompagnée d'un traitement par le DNA. On constate que la courbe de poids des souris ayant reçu le DNA polymérisé décroît moins brutalement que celle des souris-contrôle et que 17 % des souris traitées par le DNA survivent, alors qu'il ne reste aucun survivant dans le lot de souris non traitées par le DNA.

mais simplement irradiées (*fig.* 2). Les résultats montrent aussi que la première irradiation fractionnée entraîne, seule, une faible mortalité, plus accentuée chez les animaux n'ayant pas reçu de DNA.

C'est pourquoi, dans une troisième expérience, nous avons suivi la mortalité pendant cette période après administration de doses variables de DNA hétérologue (0,1, 0,3, 0,6 et 1 mg par souris pour chaque injection intrapéritonéale, chaque lot comprenant 12 souris) sans irradiation léthale; plus élevée est la dose de DNA, moins importante est la mortalité; 55 jours après la troisième dose de 300 r, il reste respectivement 8,4, 75, 83,4 et 100 % des souris.

Ces faits montrent que le DNA polymérisé, isologue ou hétérologue, exerce une action radiorestauratrice efficace sur les souris irradiées. Dans nos conditions expérimentales, il est vraisemblable que les tissus intestinaux sont protégés et que l'altération des tissus hémopoïétiques contribue pour une part essentielle à la mort des animaux. On sait d'ailleurs que le DNA s'oppose, après gavage d'AET-thiogel, à la chute du nombre de leucocytes circulants sanguins provoquée par l'irradiation X [(2), (13)].

Le Docteur Duplan nous a conseillés dans le choix des conditions d'irradiation, la dosimétrie a été assurée par Mme A. Dutreix, les déterminations physicochimiques par M. J. B. Le Pecq. Ce travail a été poursuivi grâce à l'aide de la direction des Recherches et Moyens d'Essais (D. R. M.E.) et d'Euratom.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(2) J. Comsa, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 3, 1956, p. 516.
(3) M. P. Dacquisto et E. W. Blackburn, *Nature*, 190, n° 4772, 1961, p. 270.
(4) D. Kanazir, A. Becarevic, B. Panjevac, M. Simic et G. Ristic, *Bull. Inst. Nucl. Sc. « Boris Kidrich »*, Belgrade, 9, 1959, p. 145.
(5) E. R. M. Kay, N. S. Simmons et A. C. Dounce, *J. Amer. Chem., Soc.*, 74, 1952, p. 1724.
(6) R. Latarjet, O. Lartigue, et E. Estienne, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 948.
(7) R. E. Libinzon, V. V. Konstantinova, T. G. Polova et S. A. Rogatcheva, *Radiologiya*, U. R. S. S., 3, n° 3, 1963, p. 456.
(8) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. C. Parrand et R. J. Randal, *J. Biol. Chem.*, 193, 1961, p. 263.
(9) B. Miletic, D. Petrovic et L. J. Zajec, *Nature*, 197, n° 4862, 1963, p. 90.
(10) B. Miletic, D. Petrovic, A. Han et L. Sasel, *Radiation Research*, 23, 1964, p. 94.
(11) B. Panjevac, G. Ristic et D. Kanazir, *Bull. Inst. Nucl. Sc. « Boris Kidrich »*, Belgrade, 8, 1958, p. 159.
(12) B. Panjevac, G. Ristic et D. Kanazir, *Second United Nations International Conference on the peaceful uses of atomic energy*, 1958.
(13) C. Paoletti, J. P. Rebière, G. Aubin et M. Tubiana, *Rev. Fr. Et. Clin. Biol.*, 9, n° 9, 1964, p. 950.
(14) N. Savcovic, *Nature*, 200, n° 4911, 1963, p. 1073.

(*Département des Radiations et Unité de Chimiothérapie expérimentale de l'Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

BIOCHIMIE. — *Influence de la surrénalectomie et d'injections d'hormones glucocorticoïdes sur la décarboxylase de l'acide cystéine-sulfinique du foie du Rat.* Note (*) de M[lles] FERNANDE CHATAGNER et MARIE-CHRISTINE RAIN, transmise par M. Jean Roche.

L'activité de la décarboxylase de l'acide cystéine-sulfinique du foie du Rat est fortement diminuée par la surrénalectomie, et elle est augmentée de manière significative par des injections d'hydrocortisone à des rats normaux et à des rats surrénalectomisés. Des injections de pyridoxine sont sans effet sur l'activité de l'enzyme.

L'activité de nombreuses enzymes présentes dans le foie du Rat et intervenant dans le métabolisme des « hydrates de carbone » ou dans celui des acides aminés est modifiée de manière plus ou moins importante par la surrénalectomie et par des injections d'hormones glucocorticoïdes [(1), (2), (3)]. Nous avons recherché si l'activité de la décarboxylase de l'acide cystéine-sulfinique (ACS) est susceptible d'être affectée par ces traitements.

Les expériences sont conduites de la manière suivante : un lot homogène de rats mâles (souche Wistar WCF) provenant directement du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C.N.R.S., et pesant en moyenne 80 g à l'arrivée au laboratoire, reçoit, pendant une semaine comme nourriture la préparation commerciale UAR-Élevage. Les animaux sont alors répartis en quatre groupes et maintenus au même régime alimentaire. Le premier ne subit aucun traitement et forme ainsi le groupe témoin (rats normaux). Les animaux du second groupe (rats normaux + hydrocortisone) reçoivent pendant 4 jours une injection quotidienne, par voie intrapéritonéale, de 21-hémisuccinate d'hydrocortisone (hydrocortisone injectable Roussel) à la dose de 12 mg pour 100 g de poids d'animal (4) et ils sont sacrifiés 4 h après la dernière injection. Les rats des deux autres groupes sont surrénalectomisés, et disposent après l'opération d'une solution de chlorure de sodium à 1 % comme boisson. Certains (rats surrénalectomisés) sont sacrifiés 7 jours après l'ablation des surrénales, tandis que les autres (rats surrénalectomisés + hydrocortisone) reçoivent pendant les quatre derniers jours des injections d'hydrocortisone faites dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être indiquées. Le protocole expérimental a été établi de telle manière que tous les dosages sont effectués en 4 jours. La mesure de l'activité de la décarboxylase est faite sur la fraction non particulaire de l'homogénat de foie, comme décrit précédemment (5), en présence de phosphate de pyridoxal ajouté *in vitro*. L'activité enzymatique est exprimée en microlitres de CO_2 dégagé par heure et par gramme de foie frais. Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

De l'examen des nombres de ce tableau, il ressort que la surrénalectomie provoque une diminution d'environ 60 % de l'activité de décarboxylation

TABLEAU I.

Effets de la surrénalectomie et d'injections d'hydrocortisone sur l'activité de la décarboxylase de l'acide cystéine-sulfinique du foie du Rat.

Traitement des animaux.	Poids moyen des animaux (g).	Poids moyen des foies (g).	Activité enzymatique (μl CO_2/h/g foie frais).	P.
Rats normaux (6)	130	6,6	1874 ± 179 (*)	–
Rats normaux + hydrocortisone (5)	149	6,3	2328 ± 120	= 0,05 (**)
Rats surrénalectomisés (6)	131	5,4	709 ± 72	< 0,001 (**)
Rats surrénalectomisés + hydrocortisone (6)	140	5,8	1244 ± 96	< 0,01 (***)

Le protocole expérimental est décrit dans le texte.
Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'animaux.
(*) Déviation standard de la moyenne.
P, facteur de probabilité : (**) par rapport aux rats normaux; (***) par rapport aux rats surrénalectomisés.

et que les injections d'hydrocortisone augmentent de manière significative l'activité enzymatique, ceci aussi bien chez les rats normaux que chez les rats surrénalectomisés. Cependant, le niveau de décarboxylation chez les animaux du groupe 4 (rats surrénalectomisés + hydrocortisone) reste inférieur à celui présent chez les animaux normaux. On peut se demander si ce phénomène est dû au fait que les injections d'hydrocortisone sont administrées pendant seulement 4 jours, et si des injections poursuivies pendant une durée plus longue corrigeraient entièrement les modifications provoquées par la surrénalectomie. Bien que cette hypothèse semble la plus probable, nous avons toutefois recherché dans quelle mesure des injections de pyridoxine sont susceptibles de modifier le taux de l'enzyme chez les animaux surrénalectomisés. En effet, la décarboxylase de l'ACS est très sensible à la carence en pyridoxine ([6]) et nous avons récemment encore observé une diminution de 40 % de l'activité de cette enzyme dans le foie de rats soumis pendant 10 jours à un régime dépourvu de pyridoxine ([7]). Or, il a été observé ([8]) que le taux de phosphate de pyridoxal dans le foie du rat surrénalectomisé depuis 7 jours n'est plus que 70 % du taux présent dans le foie des animaux témoins, et nous avons retrouvé un tel phénomène ([9]). Il convenait donc de déterminer si la diminution d'activité provoquée par la surrénalectomie ne provenait pas, au moins en partie, de cette diminution du taux de phosphate de pyridoxal. Nous avons donc injecté de la pyridoxine, à la dose quotidienne de 20 mg pour 100 g de poids d'animal pendant 6 jours à des rats surrénalectomisés, et parallèlement nous avons contrôlé l'effet de telles injections chez des rats normaux. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.

D'après les nombres de ce tableau, on constate que ces injections de pyridoxine sont sans effet aussi bien chez les rats surrénalectomisés que chez les rats normaux.

TABLEAU II.

Effets d'injections de pyridoxine à des rats normaux et à des rats surrénalectomisés sur l'activité de la décarboxylase de l'acide cystéine-sulfinique du foie du Rat.

Traitement des animaux.	Poids moyen des animaux (g).	Poids moyen des foies (g).	Activité enzymatique ($\mu l\ CO_2/h/g$ foie frais).
Rats normaux (6)	106	5,0	1730 ± 56 (*)
Rats normaux + pyridoxine (5)	115	5,6	1712 ± 76
Rats surrénalectomisés (5)	120	4,2	587 ± 66
Rats surrénalectomisés + pyridoxine (7)	120	4,4	566 ± 43

Le protocole expérimental est décrit dans le texte.
Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'animaux.
(*) Déviation standard de la moyenne.

De cet ensemble de résultats, il est donc possible de conclure que le taux de la décarboxylase de l'ACS est soumis à une régulation très nette par les hormones glucocorticoïdes puisque ce taux est diminué de 60 % par la surrénalectomie et que des injections de ces hormones à des rats normaux et à des rats surrénalectomisés provoquent une augmentation significative de l'enzyme, bien que la surrénalectomie fasse diminuer le taux de phosphate de pyridoxal dans le foie. Il semble de quelque intérêt de rechercher si des injections d'hydrocortisone sont susceptibles d'augmenter le taux de cette décarboxylase chez des rats carencés en vitamine B_6, et ces expériences sont actuellement en cours [10].

(*) Séance du 5 juillet 1965.

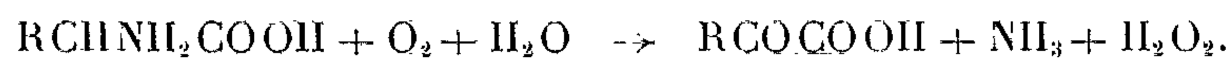
([1]) F. ROSEN et C. A. NICHOL, *Vitamins and Hormones*, 21, 1963, p. 135.
([2]) F. ROSEN et C. A. NICHOL, dans *Advances in Enzyme Regulation*, édité par G. Weber, publié par Pergamon Press, 2, 1964, p. 115.
([3]) V. E. DAVIS, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 33.
([4]) F. GAVOSTO, A. PILARI et A. BRUSCA, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 250.
([5]) B. BERGERET, J. LABOUESSE et F. CHATAGNER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1923.
([6]) F. CHATAGNER, H. TABECHIAN et B. BERGERET, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 313.
([7]) O. DURIEU-TRAUTMANN, M. C. RAIN et F. CHATAGNER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2547.
([8]) I. NAKAHARA et Y. SAKAMOTO, *J. Biochem.* (Tokyo), 52, 1962, p. 358.
([9]) F. CHATAGNER, résultats non publiés.
([10]) Ce travail a bénéficié d'une subvention (Grant AM-07-249) du National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases (United States Public Health Service).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences*, 96, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

BIOCHIMIE. — *Méthode de coloration des acides aminés à l'aide de la L-aminoacide-oxhydrase* (1.4.3.2). Note (*) de MM. **Stratis Avrameas** et **José Uriel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation de certains acides aminés par la L-aminoacide-oxhydrase, couplée à un sel de tétrazolium comme accepteur d'électrons, a été utilisée pour le développement d'une réaction colorée. Cette réaction a été appliquée pour révéler certains acides aminés après leur séparation chromatographique sur papier, et pour caractériser certaines hydrolases peptidiques sur des précipités enzyme-anticorps.

La L-aminoacide-oxhydrase ([1]) est une enzyme qui catalyse la désamination oxydative d'un certain nombre de L-acides aminés ([2]) suivant la réaction générale



$$RCHNH_2COOH + O_2 + H_2O \rightarrow RCOCOOH + NH_3 + H_2O_2.$$

Dans une réaction de ce type, un sel de tétrazolium comme le MTT ([3]) [3-(4.5-diméthyl-thiazolyl)-2.5 diphényl-monotétrazolium bromide] ou le NBT [2.2'-di-*p*-nitrophényl-(3.3'-diméthoxy-4.4' biphénylène)-5.5' diphényl-ditétrazolium chloride] par l'intermédiaire de la phénazine méthosulfate peut remplacer l'oxygène comme accepteur d'hydrogène ([4]). La réduction du sel de tétrazolium donne naissance à un formazan qui est un produit insoluble et fortement coloré.

En tirant partie de cette réaction, nous avons mis au point des techniques qui utilisent la L-aminoacide-oxhydrase pour : *a.* révéler directement certains acides aminés après leur séparation chromatographique sur papier; *b.* caractériser certaines hydrolases peptidiques sur des précipités enzyme-anticorps.

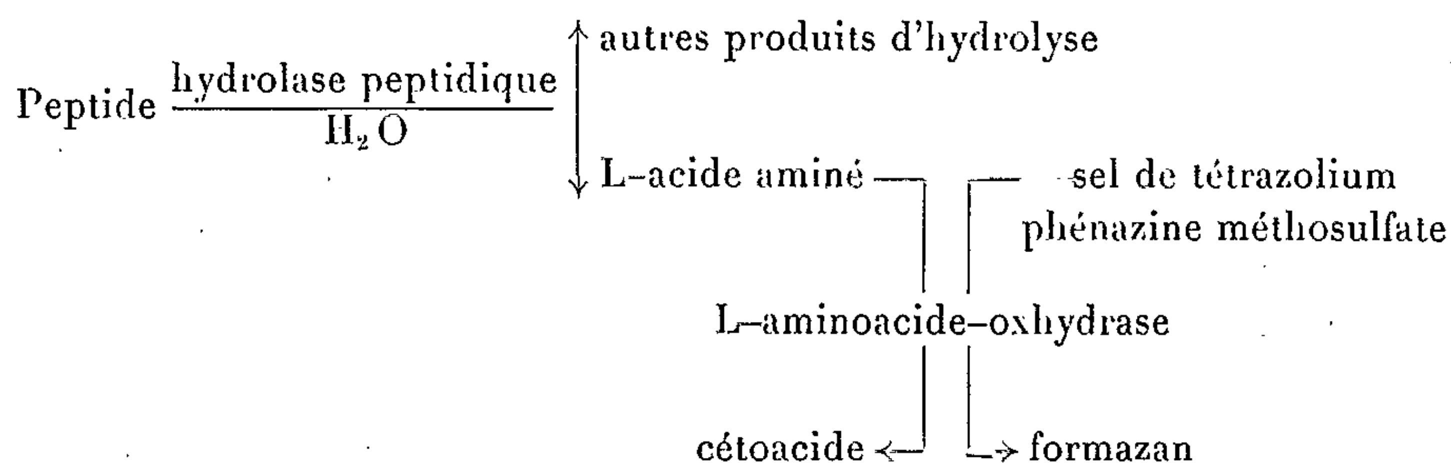
a. Après séchage, on pulvérise sur les chromatogrammes ([5]), à l'abri de la lumière, la solution suivante préparée extramporanément : 5 mg MTT, 5 mg L-aminoacide-oxhydrase et 3 mg de phénazine méthosulfate dissous dans 20 ml de tampon phosphate, 0,1 M pH 7,5.

Après quelques minutes d'incubation à 37°C, les acides aminés hydrolysés par la L-aminoacide-oxhydrase se manifestent sous la forme de taches colorées en bleu mauve. Les chromatogrammes sont ensuite plongés dans une solution d'acide acétique à 2 % et séchés, toujours à l'abri de la lumière.

La limite de sensibilité de cette technique pour la détection d'une série d'acides aminés est la suivante : groupe A (limite de sensibilité, 1 μg) : leucine, isoleucine, histidine, méthionine, phénylalanine, tryptophane, tyrosine, cystine; groupe B (limite de sensibilité, 10 μg) : alanine, arginine; groupe C (limité de sensibilite, 40 μg) : lysine, valine. Les acides aspartique et glutamique, la proline, la glycine, la sérine et la thréonine ne sont pas hydrolysés par l'enzyme. L'analyse chromatographique sur

papier d'un mélange d'acides aminés avant et après traitement par la L-aminoacide-oxhydrase a déjà été rapportée [([6]), ([7])]. Cependant, avec la méthode que nous proposons, la localisation des acides aminés se fait d'une manière directe. En outre, en raison de la spécificité de l'enzyme, elle permet de distinguer sélectivement certains des acides aminés d'un mélange.

b. Les hydrolases peptidiques agissent sur des peptides synthétiques ou naturels en libérant des acides aminés. Si l'on introduit dans le milieu de la réaction, en même temps que le peptide la L-aminoacide-oxhydrase, un sel de tétrazolium et la phénazine méthosulfate, l'acide aminé libéré par l'action de l'hydrolase peptidique va être utilisé comme substrat par la L-aminoacide-oxhydrase et donner lieu à un formazan comme produit final de la réaction.



La réaction étant déclenchée par l'hydrolase peptidique, c'est l'activité de cette enzyme qui est mise en évidence. La L-aminoacide-oxhydrase n'intervient qu'indirectement et dépend de l'enzyme initiale. Nous avons appliqué le principe de cette réaction pour la localisation de la carboxypeptidase-B dans un extrait de pancréas de porc soumis à l'analyse immunoélectrophorétique. Comme antigène, nous avons utilisé un extrait aqueux préparé à partir d'une poudre acétonique de pancréas de porc ([8]); cette même poudre à servi pour l'obtention des immunsérums. Pour l'analyse immunoélectrophorétique, nous avons utilisé les gels d'agarose dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment ([8]). Le dispositif et la technique utilisés étaient ceux de Grabar et Williams ([9]). Après développement des lignes de précipitation, les plaques ont été lavées avec du ClNa 0,15 M, et séchées sous papier filtre ([10]). Le papier est retiré avant la dessication complète du gel, lorsque celui-ci atteint une épaisseur de 0,2 à 0,5 mm.

Exemple. — Dissoudre 20 mg d'hippuryl-L-arginine, 5 mg de MTT et 5 mg de L-aminoacide-oxhydrase dans 20 ml de tampon phosphate 0,1 M pH 7,5. Après dissolution complète, ajouter 2 mg de phénazine méthosulfate, garder à l'abri de la lumière et utiliser dans les 5 mn. Plonger les plaques dans le milieu préparé ci-dessus et incuber à 37°C pendant 60 à 90 mn, toujours à l'abri de la lumière. Après le développement de la couleur, laver les plaques pendant 3 à 4 h dans une solution de 2 % d'acide

acétique et sécher. Les précipités spécifiques qui possèdent une activité carboxypeptidasique-B se manifestent par des arcs colorés en bleu mauve sur un fond incolore. A la place des peptides synthétiques, des substrats naturels peuvent être utilisés (caséine, ovalbumine, sérumalbumine, etc.) à condition que l'hydrolyse enzymatique aboutisse à des acides aminés libres du groupe A ou B du paragraphe *a*.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) D. Wellner et A. Meister, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2103.

(2) A. Meister et D. Wellner, dans *The Enzymes*, Éd. P. Boyer, H. Larlyet K. Myrbäck, 7, 1963, p. 609.

(3) MTT, phénazine méthosulfate et L-aminoacide-oxhydrase du venin de *Crotaleus adamanteus* lot 42680, ont été fournis par Calbiochem., Lucerne; NBT provenait de N.B.C., Cleveland, Ohio; hippuryl-L-arginine de chez Mann Research Lab. New York.,

(4) E. Farber et C. D. Louvier, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 347.

(5) Certains papiers chromatographiques contiennent des impuretés qui réduisent spontanément le MTT. Il est conseillé de les laver abondamment à l'eau avant usage. De plus, il est quelquefois préférable d'employer à la place du MTT le NBT; ce dernier est en effet un tétrazolium moins sensible que le MTT à la réduction par les impuretés.

(6) T. S. G. Jones, *Biochem. J.*, 42, LIX, 1948.

(7) J. L. Auclair et R. L. Patton, *Rev. Canad. Biol.*, 9, 1950, p. 3.

(8) J. Uriel et S. Avrameas, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 396.

(9) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.

(10) J. Uriel et P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 427.

(Laboratoire de Chimie des Protéines de l'Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

BACTÉRIOLOGIE. — *La classification des* Spirochaetales *à la lumière de nouvelles données anatomiques et antigéniques.* Note (*) de M. **Jacques Pillot**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Les *Spirochaetales* sont définies comme des bactéries hélicoïdales, flexibles, et mobiles grâce à un appareil locomoteur interne situé entre une enveloppe externe souple et une membrane pariéto-cytoplasmique plus rigide. Une nouvelle classification est proposée.

La situation des *Spirochaetales* au sein des protistes est encore discutée. A la suite de Certes (1882) qui décrivit comme un trypanosome le Spirochète géant de la tige cristalline de l'Huître, puis de Schaudinn (1907) qui assimila le filament axial des *Spirochaetales* à la membrane ondulante des trypanosomes, les *Spirochaetales* furent le plus souvent considérées comme des protistes eucaryotes. Actuellement Breed et coll. ([1]) les considèrent comme des bactéries, mais Babudieri ([2]) et Van Thiel ([3]) les placent dans une position « intermédiaire » entre protistes eucaryotes et procaryotes. Cette position est difficile à comprendre car, jusqu'à ce jour, il n'existe pas d'intermédiaire entre eucaryotes et procaryotes ([4]).

L'étude anatomique [([5]), ([6])] de *Spirochaetales* appartenant à des genres différents d'une part, l'étude anatomique, chimique et immunologique de fractions de tréponème d'autre part ([7]), nous conduisent à proposer un schéma nouveau de la structure des *Spirochaetales*.

1. Les *Spirochaetales* sont entourées d'une enveloppe qui est souple, élastique et peu résistante.

Cette enveloppe est l'homologue des trois feuillets qui représentent la partie de la paroi des eubactéries à Gram-négatif, visible dans les conditions de la microscopie électronique classique. Comme cette paroi, l'enveloppe est composée de lipides, de polyosides et de protéines; elle contient de nombreux antigènes dont la spécificité est portée par des polyosides liés à des lipides.

Le décollement de cette enveloppe survient dans des conditions défavorables de croissance; il est à l'origine d'une série d'aspects morphologiques qu'on a considérés, à tort, comme les différentes phases d'un cycle évolutif ([7]). Les *Spirochaetales* se multiplient exclusivement par division transversale.

2. Le corps cellulaire qui représente pondéralement les trois quarts environ du spirochète est constitué par l'ensemble du cytoplasme et du noyau. Il est limité par une membrane qui possède à la fois les caractères de la membrane cytoplasmique et certains caractères de la paroi des bactéries. La membrane en effet contient le glycosaminopeptide et assure aux *Spirochaetales* leur forme hélicoïdale; elle est cependant moins rigide que la paroi des bactéries : les *Spirochaetales* sont des bactéries flexibles.

En outre, elle présente une image microscopique analogue à la membrane cytoplasmique des bactéries et par ses replis intracytoplasmiques elle constitue les mésosomes. Parce que cette membrane limitant le cytoplasme possède le glycosaminopeptide caractéristique de la paroi bactérienne, nous la qualifions de pariéto-cytoplasmique. Le matériel nucléaire n'est pas inclus dans une membrane.

3. Les *Spirochaetales* possèdent un appareil locomoteur interne, situé entre l'enveloppe et la membrane pariéto-cytoplasmique.

Dans le genre *Leptospira*, l'appareil locomoteur est constitué d'un unique élément, rectiligne ou curviligne, l'axostyle. Le corps cellulaire est enroulé en hélice autour de l'axostyle.

Dans les genres *Treponema* et *Borrelia*, l'organe locomoteur est constitué de 3 à 15 fibrilles, peut-être davantage, disposées parallèlement. Le faisceau de fibrilles est enroulé en hélice autour du corps cellulaire. Fibrilles et corps cellulaire tournent selon un même pas de vis mais en sens contraire : si l'enroulement du faisceau de fibrilles est dextre, celui du corps cellulaire est senestre.

Dans le genre *Cristispira*, le nombre de fibrilles atteint plusieurs centaines, mais leur disposition est la même que dans les genres *Treponema* et *Borrelia*.

D'une façon générale, le nombre des éléments de l'appareil locomoteur croît proportionnellement au diamètre du corps cellulaire dont l'accroissement est régulier dans l'ordre suivant : leptospires (diamètre cellulaire le plus petit), tréponèmes, borrelia et cristispires (diamètre cellulaire le plus grand). Par contre, le diamètre de la fibrille demeure constant.

Ainsi les *Spirochaetales* se présentent comme des procaryotes typiques et leur rattachement proposé par Breed et coll. ([1]) à la classe des *Schizomycètes* est pleinement justifié.

Il est classique de subdiviser les procaryotes en fonction de la nature de leur paroi et du mécanisme de leur mouvement. Or les *Spirochaetales*, qui s'apparentent aux eubactéries à Gram-négatif par leur enveloppe, se distinguent par contre très nettement des autres procaryotes par la situation interne de leur appareil locomoteur ; leur groupement dans une catégorie propre, de même valeur taxonomique que les eubactéries et les bactéries se déplaçant par glissement, tel l'ordre des *Spirochaetales* Buchanan, 1918, est donc acceptable.

Les *Spirochaetales* peuvent donc être définies comme des bactéries « hélicoïdales, flexibles, et mobiles grâce à un appareil locomoteur interne situé entre une enveloppe externe souple et une membrane pariéto-cytoplasmique plus rigide ».

D'autre part, nous avons effectué l'analyse antigénique de *Spirochaetales* par l'agglutination, la fixation du complément, l'immunoprécipitation en gel et l'immunofluorescence. L'immunofluorescence est la réaction qui

permet de révéler les communautés antigéniques chez les *Spirochaetales* avec la plus grande sensibilité.

1. La distinction des genres de *Spirochaetales*, telle qu'elle a été établie par l'anatomie, est confirmée par l'analyse antigénique.

On note l'existence de communautés antigéniques entre les espèces des genres *Treponema* et *Borrelia*; il n'y a, par contre, aucune communauté antigénique décelable entre les espèces des genres *Treponema*, *Cristispira* et *Leptospira*.

2. Quant aux espèces, l'anatomie ne permet pas leur distinction; celle-ci est, par contre, possible grâce aux données immunologiques.

L'analyse antigénique de différentes souches du genre *Treponema* montre que la spécificité immunologique des constituants de l'enveloppe est plus marquée que celle des constituants du corps cellulaire. L'individualisation des espèces est nettement établie si l'on met en jeu des immunanticorps réagissant exclusivement avec les constituants de la surface cellulaire les plus superficiels, notamment si l'on utilise la réaction d'agglutination.

Nous sommes ainsi conduit à concevoir d'une façon nouvelle la classification des *Spirochaetales*.

1. Les *Spirochaetales* sont classiquement divisées (Breed et coll.) d'après la morphologie observée au microscope optique, en deux familles : les *Spirochaetaceæ* et les *Treponemaceæ*.

a. Les *Spirochaetaceæ* sont définies par leur longueur (30 à 500 μ) et la présence de structures visibles dans la cellule (filament axial, striation, etc.). Cette famille comprend trois genres : *Spirochaeta*, *Saprospira* et *Cristispira*.

b. Les *Treponemataceæ* sont définies par des dimensions plus réduites (4 à 16 μ de longueur) et l'absence de structure cellulaire visible. Cette famille comprend trois genres : *Treponema*, *Borrelia* et *Leptospira*.

D'après les données que nous apportons, cette classification n'est pas justifiée. En effet, on retrouve d'une part une structure anatomique analogue dans les genres *Treponema*, *Borrelia* et *Cristispira*. D'autre part, le degré de perception de détails anatomiques ne saurait être un critère de famille; dans le genre *Cristispira*, les dimensions sont telles qu'on perçoit directement certains détails au microscope optique; dans les espèces des genres *Treponema* et *Borrelia*, ces mêmes détails ne sont visibles qu'au microscope électronique. Enfin, si l'on tient compte de la disposition de l'appareil locomoteur, il y a plus d'analogie entre les genres *Treponema*, *Borrelia* et *Cristispira* qu'entre l'un de ces genres et le genre *Leptospira*.

C'est pourquoi, dans l'état actuel de nos connaissances, nous proposons de grouper les *Spirochaetales* des genres *Treponema*, *Borrelia* et *Cristispira* dans une famille unique, la famille des *Treponemataceæ* Robinson, 1948.

Le genre *Leptospira* est exclu de cette famille et nous proposons de créer pour lui une famille nouvelle : les *Leptospiraceæ* nov. fam., avec pour genre type le genre *Leptospira*.

Quant au genre *Spirochaeta* avec pour espèce type, *Spirochaeta plicatilis* Ehrenberg, 1838, nous ne retrouvons plus actuellement d'espèces répondant à cette définition; certaines descriptions de *S. plicatilis* correspondent sans aucun doute à des espèces du genre *Saprospira* ([8]). Or les microorganismes du genre *Saprospira*, à éléments disposés bout à bout selon une hélice, sont des procaryotes à paroi rigide, sans appareil locomoteur interne et se déplaçant par glissement. Ces organismes doivent être groupés dans la famille des *Flexibacteriaceæ* ([9]), ordre des *Flexibacterales* Soriano, 1945, ou des *Myxobacterales* Jahn, 1915.

Dans ces conditions la famille des *Spirochaetaceæ* ne semble pas devoir être maintenue.

2. La distinction des genres doit être anatomique (nombre de fibrilles, diamètre cellulaire) et éventuellement antigénique. Toutefois la limite entre les genres *Treponema* et *Borrelia* est difficile à préciser.

3. Les données relatives à l'habitat chez l'Homme ou le Lapin et les manifestations d'un pouvoir pathogène éventuel sont insuffisantes pour distinguer les espèces du genre *Treponema* ([1]); en effet, des microorganismes répondant à cette définition sont très répandus dans la nature en dehors de l'Homme et du Lapin. La distinction des espèces de tréponèmes doit mettre à profit la spécificité antigénique des constituants cellulaires les plus superficiels, c'est-à-dire reposer sur l'agglutination. L'agglutination, qui a toujours été utilisée pour déterminer les différentes espèces de leptospires, semble donc la réaction de choix pour distinguer les différentes espèces de *Spirochaetales*.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) R. S. Breed, E. D. G. Murray et N. R. Smith, *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, Williams and Williams, Baltimore, 1957.
([2]) R. Babudieri, *Zbl. Bakt. I. Abt. Orig.*, 173, 1958, p. 386.
([3]) Ph. Van Thiel, *Antonie v. Leeuwenhoeck*, 25, 1959, p. 161.
([4]) R. Y. Stanier, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 297.
([5]) J. Pillot et A. Ryter, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1965, p. 791.
([6]) A. Ryter et J. Pillot, *Ann. Inst. Pasteur*, 109, 1965 (sous presse).
([7]) J. Pillot, P. Dupouey et A. Ryter, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964; I : p. 484; II : p. 663.
([8]) R. A. Lewin, *Canad. J. Microbiol.*, 8, 1962, p. 555.
([9]) D. L. Fox et R. A. Lewin, *Canad. J. Microbiol.*, 9, 1963, p. 754.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude de l'action de quelques agents physiques et chimiques sur les entérobactériocines.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons publié nos résultats concernant l'effet de quelques protéases, de la chaleur et du chloroforme sur les entéro-bactériocines; nous rapportons ici de nouvelles données relatives à l'action de quelques autres agents physiques (ions H^+ et OH^-) et chimiques [urée, acide *l* (+)-ascorbique, hémoglobine] sur ces bactériocines. Pour cette étude, nous nous sommes adressés à 12 types de colicine : B, C, D, E, F, H, I, K, L, N, P et V, 2 bactériocines de *Salmonella* (*S. canastel* 2-61 et 3-61), 5 d'*Arizona* (81, 85, 107, 108, 199), 2 aérocines (*Aerobacter ærogenes* 3151), 6 pneumocines (*Klebsiella pneumoniæ* K 23, K 24, L 34, 114, 525, 902) et 5 complexes de marcescines (*Serratia marcescens* 38, 44, 51, 5390 et HY).

Action de l'urée. — La plupart des entérobactériocines précitées subissent une inactivation plus ou moins rapide et intense par l'urée employée aux concentrations de 4,4 et 7 M : *a.* alors que le titre des colicines diminue habituellement de 5 fois après 1 h de contact avec l'urée 4,4 et 7 M, le titre des colicines E_1 et F diminue de 10 à 100 fois dans les mêmes conditions (la colicine E_1 après 1 h de contact, la colicine F après 8 h seulement); au contraire, les colicines thermostables D, K, N, P et V sont très résistantes même après 18 h de contact; *b.* les bactériocines produites par *S. canastel* 2-61 et 3-61 résistent à cette substance (7 M) même 24 h après le mélange (cette résistance est surprenante, ces deux bactériocines étant voisines des colicines E ou F qui sont très sensibles à l'urée); *c.* les bactériocines des *Arizona* sont fortement dénaturées par l'urée 7 M en 1 h ou par l'urée 4,4 et 7 M en 8 h; toutefois la bactériocine produite par *Arizona* 199, bien que détruite à 100°C, est indifférente à l'urée; *d.* à l'exception de la bactériocine thermostable synthétisée par *K. pneumoniæ* 902, les diverses pneumocines sont sensibles à l'urée 7 M (l'effet de l'urée 4,4 M n'a pas été recherché) y compris la pneumocine thermostable élaborée par la souche K 23; le titre des deux aérocines produites par *A. ærogenes* 3151 ne change pas après 1 h de contact avec l'urée 4,4 et 7 M mais il diminue après 8 h; *e.* les marcescines sont généralement sensibles à l'urée, certaines sont totalement inactivées par l'urée 7 M (marcescines de *S. Marcescens* HY et 5390 actives sur *E. coli* B, marcescine de *S. marcescens* 60 active sur *S. kilensis* 17-60), d'autres partiellement même après 24 h de contact (marcescines de *S. marcescens* 44 et 51 inhibitrices pour *E. coli* B); toutefois parmi les marcescines qui sont élaborées par *S. marcescens* 5389 et 5390, celle qui agit sur *S. kilensis* 17-60 n'est pas dénaturée par l'urée 7 M après 24 h. Remarquons que la marcescine de *S. marcescens* 38 qui est

active sur *E. coli* K 12 et étroitement apparentée à la colicine E_1 se différencie de celle-ci par sa résistance à l'urée 4,4 M.

Action du pH. — Les entérobactériocines précitées sont très résistantes au pH du liquide dans lequel elles sont en suspension; en effet, elles ne sont habituellement pas inactivées après 1 h à 25°C dans un milieu dont le pH se situe entre les valeurs 3 et 9 (l'effet des valeurs du pH inférieur à 3 n'a pas été étudié). Elles sont plus sensibles en milieu alcalin puisque leur titre baisse nettement après 1 h à pH 10,5 (25°C). Leur résistance à l'acidité a pu être mise à profit pour stériliser les préparations en eau peptonée de ces antibiotiques : les cultures bactériocinogènes distribuées en pots coniques ont été centrifugées au froid (0°C) à 6 000 t/mn pendant 30 mn; aux 10 ml des liquides surnageants a été ajouté 0,5 ml de ClH N; après 1 h de contact avec l'acide à 37°C, on a neutralisé le milieu en ajoutant à chaque surnageant 0,5 ml de NaOH N (la stérilisation peut aussi être obtenue par 0,8 ClH N à 25°C pendant 1 h). Bien que nos essais n'aient pas encore été appliqués à un très grand nombre de souches, nous avons constaté jusqu'à présent que le titre des entérobactériocines contenues dans les préparations stérilisées par ce procédé était généralement identique à celui des préparations stérilisées par d'autres méthodes. Cette technique permet en particulier d'obtenir des suspensions stériles de bactériocines à partir de certaines cultures dont les bactéries résistent aux antibiotiques stérilisants (streptomycine, polymyxine B) et produisent des bactériocines qui sont rapidement dénaturées par le chloroforme (cultures d'*E. coli* et de *Salmonella* productrices de « colicines » du groupe E ou F et surtout cultures de *S. marcescens*). C'est dans de telles circonstances qu'elle est extrêmement utile.

Action de l'acide ascorbique. — L'acide *l* (+)-ascorbique (en abrégé As) employée aux concentrations de 1 et 2 mg/ml, en présence d'ions Cu^{++} (0 mg, 05/ml de $CuCl_2$, 2 H_2O) stérilise après 1 à 2 h les surnageants obtenus après centrifugation des cultures en eau peptonée des Entérobactériacées. Mais elle n'agit pas dans ces conditions sur les entérobactériocines même après plusieurs heures; au contraire, le réactif As + Cu^{++} inactive ces bactériocines lorsqu'elles sont diluées au 1/20 dans l'eau distillée (pH 5) : après 10 mn à 1 h de contact avec ce réactif la plupart de ces antibiotiques perdent totalement leur action (certaines pneumocines telles que celles qui sont élaborées par les souches K 24 et L 34 de *Kl. pneumoniæ* ne sont détruites que partiellement). Toutefois, les colicines thermostables A, D, K, N, P, V et la pneumocine thermostable synthétisée par *Kl. pneumoniæ* 902 sont particulièrement résistantes (la pneumocine thermostable produite par la souche K 23, au contraire, est sensible); en effet, même pour des concentrations d'As égales à 3 mg/ml, les colicines A, D, K, N, P et V et la pneumocine précitée ne sont pas totalement privées de leur activité après 90 mn de contact (la colicine P est la plus sensible); pour des concen-

trations d'As de 5 à 6 mg/ml, il faut attendre 90 mn pour observer l'annulation du titre des colicines D, K, N et P alors que la colicine F est complètement inactivée en moins de 10 mn.

L'inactivation de quelques colicines par As est supprimée par addition au milieu de certaines substances antioxygènes telles que la 2-mercapto-éthylamine; d'autre part, elle exige pour se produire la présence de cations Cu^{++} : As + Cu^{++} agit probablement en libérant dans le milieu des radicaux OH. (2). Lorsque ce réactif agit sur des cultures bactériocinogènes en eau peptonée, il tue les bactéries mais conserve le pouvoir antibiotique du milieu; de ce fait il constitue, semble-t-il, un nouveau moyen de stérilisation des liquides surnageants de ces cultures (l'addition d'une forte concentration de chlorhydrate d'histidine permet d'arrêter l'action de As + Cu^{++} en temps opportun).

Action de l'hémoglobine. — Dans un mémoire récent, Van Vunakis et coll. (3) ont rapporté que l'action létale de la colicine K est augmentée de 200 fois par l'hémoglobine à très faible concentration. Nous nous sommes demandé si ce phénomène était valable pour la seule colicine K, pour l'ensemble des entérobactériocines thermostables ou, au contraire, s'il était général. Pour répondre à cette question nous avons recherché l'effet de l'hémoglobine sur les colicines B, D, F, K, P, les bactériocines produites par *S. canastel* 2-61 et 3-61, par *Arizona* 85 et 108 et par *S. marcescens* 60 et 5389. Dans ce dessein, nous avons préparé un hémolysat de globules rouges de lapin en mettant ces derniers en suspension dans un volume d'eau distillée égal au volume initial de sang traité; les bactériocines ont été diluées en solution de tampon phosphate (pH 6,8); on a ajouté à 2 ml de ces dilutions 0,05 ml de la préparation d'hémoglobine; après 1 h de contact à 37°C, nous avons titré le pouvoir antibiotique du mélange en effectuant des dilutions en milieu tampon phosphaté (pH 6,8). Le pouvoir bactéricide de certaines entérobactériocines s'est trouvé accru de 2 à 10 fois par l'hémoglobine dans nos conditions expérimentales : colicine F (10 fois), K (4), P (4), bactériocines produites par *S. canastel* 2-61 (3), 3-61 (5), par *Arizona* 108 (plus de 5 fois); au contraire, l'activité létale des colicines B et D, des bactériocines d'*Arizona* 85 et des marcescines n'a pas été renforcée. L'accroissement de l'activité antibiotique est donc plus faible que celui rapporté par Van Vunakis et coll. probablement parce que ces auteurs emploient des produits purs (colicine et hémoglobine). Si l'on dilue les préparations de bactériocine traitées par l'hémoglobine non pas en milieu tamponné à pH 6,8 mais dans l'eau peptonée (pH 7,2), on n'observe aucune augmentation du titre antibiotique. Le phénomène décrit par Van Vunakis résulte probablement de la formation de complexes entre macromolécules de charges contraires suivie de la fragmentation de ces complexes ce qui rappelle les données de Mora et Young (4) concernant l'interaction entre une endotoxine (substance anionique) et certaines macromolécules catio-

niques. Quoi qu'il en soit, l'action de l'hémoglobine ne se limite pas aux seules colicines thermostables et l'antigène O n'y est pas impliqué obligatoirement. Il semble donc que l'unité létale de nombreuses bactériocines puisse se résoudre sous l'influence de l'hémoglobine en plusieurs sous-unités létales. Cette constatation tend à confirmer l'opinion que nous avons exprimée en 1960 ([5]) selon laquelle une unité létale de colicine ou de pyocine pourrait tuer successivement plusieurs dizaines de bactéries.

Discussion. — 1° La résistance au pH des entérobactériocines rappelle les faits analogues déjà rapportés pour quelques mégacines, une entérocine et une vibriocine. Il est possible que cette résistance concerne toutes les bactériocines. Cette constatation est d'autant plus surprenante qu'on sait que la fraction active des bactériocines a une nature protéinique.

2° Il est étonnant de constater qu'à l'exception de la pneumocine thermostable synthétisée par *Kl. pneumoniæ* K 23, toutes les entérobactériocines qui résistent à l'urée et à l'acide *l* (+)-ascorbique sont thermostables. On peut penser que ces faits sont dus à l'association possible de toutes ces bactériocines avec l'antigène O des bactéries qui les produisent. A notre avis, ils traduisent plutôt pour les facteurs antibiotiques de ces complexes quelques particularités de structure qui les différencient des autres bactériocines (structure polypeptidique et non protéinique ?).

3° La majorité des bactériocines du groupe *Salmonella-Arizona*, des aérocines, pneumocines et marcescines que nous avons étudiées sont inactivées par la chaleur (80°C), l'urée et par l'acide *l* (+)-ascorbique comme les colicines thermolabiles; certaines d'entre elles (bactériocines de *Salmonella*, marcescines) sont en outre sensibles au chloroforme comme les colicines thermolabiles des groupes E et F. Ces constatations confirment donc l'hypothèse que nous avons avancée ([1]) selon laquelle la plupart des entérobactériocines seraient des variants de quelques types de colicine dont les facteurs héréditaires sont transférables par conjugaison. En effet toutes les colicines dont les facteurs peuvent être transférés sont thermolabiles.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1270.

([2]) C. Colobert, R. Montagnon, C. Nofre et A. Cier, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 278.

([3]) H. van Vunakis, A. Ruffili et C. Levine, *J. Exp. Med.*, 121, 1965, p. 261.

([4]) P. T. Mora et R. C. Young, *J. Gen. Microbiol.*, 26, 1961, p. 81.

([5]) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1840.

(*Institut Pasteur, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

VIROLOGIE. — *Obtention de l'interféron en œufs de Poule incubés sous l'influence du virus de la maladie de Newcastle vivant et inactivé (ultraviolet).* Note (*) de M. **Albert Germain**, Mmes **Jacqueline Panouse-Perrin** et **Anne-Marie Quéro**, présentée par M. René Fabre.

La production de l'interféron a été étudiée en œuf incubé inoculé avec le virus de Newcastle virulent ou irradié (ultraviolet); le virus irradié ne l'induit que s'il subsiste des particules virulentes entraînant la mort des embryons. Les œufs restés vivants, même contenant beaucoup de virus non virulents pour eux, mais pathogènes après inoculation à d'autres œufs, ne produisent pas d'interféron.

La découverte de l'interféron par Isaacs et Lindenmann [1] et les premières études semblaient montrer le rôle déterminant de l'inactivation du pouvoir infectieux des virus dans la production de cet inhibiteur. Après avoir utilisé la chaleur pour tuer les virus, la plupart des auteurs s'étaient ralliés à l'inactivation par les rayons ultraviolets. Cependant, Wagner [2], dès 1960, avait pu montrer que le virus grippal pleinement infectieux était tout aussi capable d'induire la formation d'interféron.

Le virus de la maladie de Newcastle (*Myxovirus multiformis*), hautement pathogène pour l'embryon de Poulet, nous a permis d'étudier la production d'interféron dans l'œuf de Poule incubé, sous l'influence de ce virus vivant et inactivé (ultraviolet).

Production d'interféron avec le virus pathogène. — 10^6 particules virales sont injectées à des œufs de Poule Leghorn fécondés, au 10e jour d'incubation. Le liquide allantoïque est prélevé, soit après 24 h, soit après 48 h de séjour à + 38°C des œufs inoculés. 24 h après l'inoculation, tous les embryons sont vivants, mais après 48 h tous les embryons restants sont morts d'infection virale. Les virus présents sont détruits par acidification à pH 2,5, puis neutralisés et les titres en interféron sont déterminés sur cultures cellulaires d'embryon de Poulet par la diminution du nombre des plages produites par le virus Sindbis. Les résultats sont exprimés par l'inhibition pour-cent observée pour plusieurs dilutions du liquide allantoïque (tableau I).

TABLEAU I.

Formation d'interféron en embryon de Poulet (virus de Newcastle).

Taux de dilution du liquide allantoïque.	Temps de culture. 24 h. Nombre de plages.	24 h. % inhibition.	48 h. Nombre de plages.	48 h. % inhibition.
Pur	36	40	0	100
1/4	51	15	3	95
1/16	57	5	14	77
1/64	55	8	30	50
Témoin	60	0	60	0

Ils montrent que l'interféron induit par le virus de la maladie de Newcastle virulent ne peut être décelé que tardivement au cours de la multiplication virale, lorsque le virus provoque la mort de l'embryon.

Production d'interféron avec le virus irradié. — Une suspension de virus de la maladie de Newcastle a été dialysée une nuit à + 4°C avant d'être soumise à l'irradiation ultraviolette dans des conditions très précises. Cette suspension virale irradiée pendant des temps variables allant de 10 s à 2 mn est injectée pure à 10 œufs. Ceux-ci sont incubés à + 38°C et, chaque jour, les embryons vivants ou morts d'infection virale sont dénombrés. Les œufs dont les embryons sont morts sont placés au réfrigérateur à + 4°, pendant une nuit. Les œufs contenant des embryons vivants 96 h après l'infection y sont également placés. Le lendemain, les liquides allantoïques sont récoltés, et séparés en deux parties; l'une est utilisée pour titrer l'interféron, l'autre sert à dénombrer les virus présents. Des dilutions de 10 en 10 de la suspension sont effectuées en solution tamponnée à pH 7,2 contenant du sérum et des antibiotiques, chaque dilution est injectée à 10 œufs dans la cavité allantoïque. Le dénombrement des embryons morts est effectuée par mirage. Nous déterminons la dilution mortelle 50 % par la méthode de Reed et Muench [3] et nous en déduisons le titre infectieux (tableaux II et III).

TABLEAU II.

Irradiation (s).	Titre en virus après irradiation.	Titre en virus des liquides allantoïques prélevés après			
		48 h morts.	72 h morts.	96 h morts.	96 h vivants.
0	$2,1.10^8$	$7,3.10^8$	–	–	–
10	$1,6.10^4$	$7,8.10^6$	10^7	–	–
20	1	–	–	$2,1.10^6$	$1,5 .10^4$
30	4	–	–	$1,1.10^8$	$1,66.10^6$
60	2	–	–	$2,5.10^5$	–
120	10	–	5.10^7	$2,6.10^8$	–

TABLEAU III.

Irradiation (s).	Pour-cent d'inhibition des plages obtenu avec des liquides allantoïques prélevés après							
	48 h morts dilution		72 h morts dilution		96 h morts dilution		96 h vivants dilution	
	1/4.	1/16.	1/4.	1/16.	1/4.	1/16.	1/4.	1/16.
0	90	45	–	–	–	–	–	–
10	58	56	94	74	–	–	–	–
20	–	–	–	–	54	17	10	2
30	–	–	–	–	69	37	22	16
60	–	–	–	–	90	74	0	0
120	–	–	60	41	100	91	–	–

Nous constatons :

1° Le virus virulent inoculé à l'œuf a entraîné la mort de l'embryon et la formation d'un taux important d'interféron.

2° Un virus irradié (10 s) avec lequel la vie de 80 % des embryons est prolongée de 24 h, mais provoquant la mort des embryons en 72 h entraîne un taux d'interféron similaire, mais retardé de 24 h. Les liquides allantoïques des embryons morts en 48 h (20 %) présentaient déjà un taux appréciable d'interféron. La propriété de donner naissance à l'interféron suit donc étroitement le pouvoir infectieux du virus.

3° Ces résultats sont encore plus significatifs avec des virus irradiés plus longtemps. Avec ceux-ci, la mort de quelques-uns des embryons ne survient que plus tardivement et il faut attendre ce moment pour obtenir de l'interféron dans leur liquide allantoïque. Les embryons qui restent définitivement vivants, après avoir reçu de fortes concentrations de virus irradié, par conséquent dépourvu totalement de pouvoir infectieux, ne montrent pas d'interféron dans leur liquide allantoïque, alors qu'il est communément admis que les myxovirus irradiés sont de meilleurs producteurs d'interféron que les virus vivants.

4° Les œufs dont les embryons sont morts et qui sont donc producteurs d'interféron, ont toujours présenté un titre en virus important, même lorsque le virus irradié ne comptait qu'une particule virale par millilitre.

5° Les œufs dont les embryons sont encore vivants après 96 h d'incubation, et qui n'ont pas d'interféron, peuvent présenter un titre en virus élevé. Ce virus irradié non pathogène, lors du premier passage en œuf, retrouve un pouvoir infectieux au deuxième passage.

Nous poursuivons l'étude de ces phénomènes et plus particulièrement les relations entre le production d'interféron et les titres en virus chez les embryons vivants ou morts.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A. Isaacs et J. Lindenmann, *Proc. Roy. Soc.*, B., 147, 1957, p. 258.
(2) R. R. Wagner, *Bact. Rev.*, 24, 1960, p. 151.
(3) L. J. Reed et H. Muench, *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

(Chaire de Microbiologie, Laboratoire de Virologie et Immunologie, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

VIROLOGIE. — *Évaluation du pouvoir immunogène du virus aphteux par mesure du pouvoir fixant le complément après traitement par un fluorocarbone.* Note (*) de MM. **Micha Roumiantzeff, Jean Fontaine** et **Christian Duboucland**, présentée par M. Clément Bressou.

Les travaux de Bachrach et coll. [1], Bradish et coll. [3], Brown et coll. [5], etc. ont montré que le virus aphteux se présente sous la forme de deux particules de taille différente :

— *le virion*, « grosse » particule de 22 à 25 mμ, infectieuse, immunogène, qui fixe le complément et n'est pas éliminée par les fluorocarbones;

— *la particule protéique*, « petite » particule de 7 à 8 mμ, non infectieuse, non immunogène, qui fixe le complément et est éliminée par les fluorocarbones.

Le virion peut se transformer en particules de 7 mμ par chauffage à 56° ou par abaissement du pH à 6,5. Par contre, les particules de 7 mμ peuvent être éliminées par traitement avec un fluorocarbone et l'on obtient ainsi des suspensions à peu près pures de particules de 22 mμ.

Il n'existe pas, jusqu'à ce jour, de méthode rapide, pratique et économique pour évaluer la valeur immunogène d'une préparation de virus aphteux destiné à la production d'un vaccin inactivé.

Aussi, pour essayer de résoudre ce problème, nous avons réalisé des mélanges selon des proportions différentes de particules de 22 et 7 mμ.

Ces différents mélanges ont été titrés en infectiosité et en fixation du complément, et chacun d'eux a servi à la préparation d'un vaccin dont la valeur immunogène a été contrôlée sur cobayes. Nous avons alors essayé de dégager une relation entre le pouvoir immunogène et les proportions relatives de ces éléments.

Matériel et méthodes. — 1. *Virus.* — Le virus, de type C, provient d'une culture sur épithélium lingual de bovin en survie (culture de type Frenkel).

A. *Titres infectieux :* Ils sont exprimés en nombre d'unités provoquant un effet cytopathogène sur 50 % des tubes de culture de cellules rénales de porc en couche monocellulaire (DECP 50).

B. *Titre fixant le complément :* On utilise une méthode dérivée de Osler [9], qui permet le titrage précis et reproductible des antigènes. Le titre 50 % est exprimé par l'inverse de la dilution de l'antigène donnant 50 % d'hémolyse; pour la facilité d'emploi des titres, ce nombre est multiplié par 100 (TH 50). Les valeurs de TH 50 sont comprises entre 60 et environ 3 000.

C. *Préparation des particules de* 22 mμ *:* Une émulsion constituée de 2 parties de virus et de 1 partie de Forane 113 [10] est centrifugée;

le surnageant est recueilli, traité à nouveau 2 à 5 fois jusqu'à purification convenable ([7]).

D. *Préparation des particules de* 7 mμ : Le virus est chauffé pendant 75 mn à 56°.

E. *Préparation des échantillons :* Une suspension virulente de départ est divisée en deux parties :

— une partie est traitée par le Forane 113;

— l'autre partie est chauffée à 56°.

Ces deux préparations sont mélangées dans les proportions de 0, 20, 40, 60, 80 et 100 %.

Les différentes préparations artificielles ainsi réalisées sont titrées, avant et après traitement par le Forane.

On obtient donc :

— le titre infectieux (DECP 50) avant traitement;

— le titre infectieux (DECP 50) après traitement;

— le titre fixant le complément (TH 50) avant traitement désigné par N;

— le titre fixant le complément (TH 50) après traitement désigné par F.

2. *Vaccins.* — Chaque série d'expériences comprend la préparation de sept vaccins, l'un avec le virus initial, six autres avec les différents mélanges artificiels. Ce sont des vaccins inactivés par action ménagée de la chaleur et du formol, saponinés et adsorbés sur hydroxyde d'aluminium ([8]).

3. *Évaluation du pouvoir immunogène.* — Il est évalué en recherchant la dose de vaccin protégeant 50 % des cobayes vaccinés contre l'infection expérimentale (DV 50).

Résultats. — Nous avons actuellement réalisé cinq expériences. Les résultats sont identiques et nous rapportons sur le tableau et la figure les résultats d'une de ces expériences.

Virus de type C.

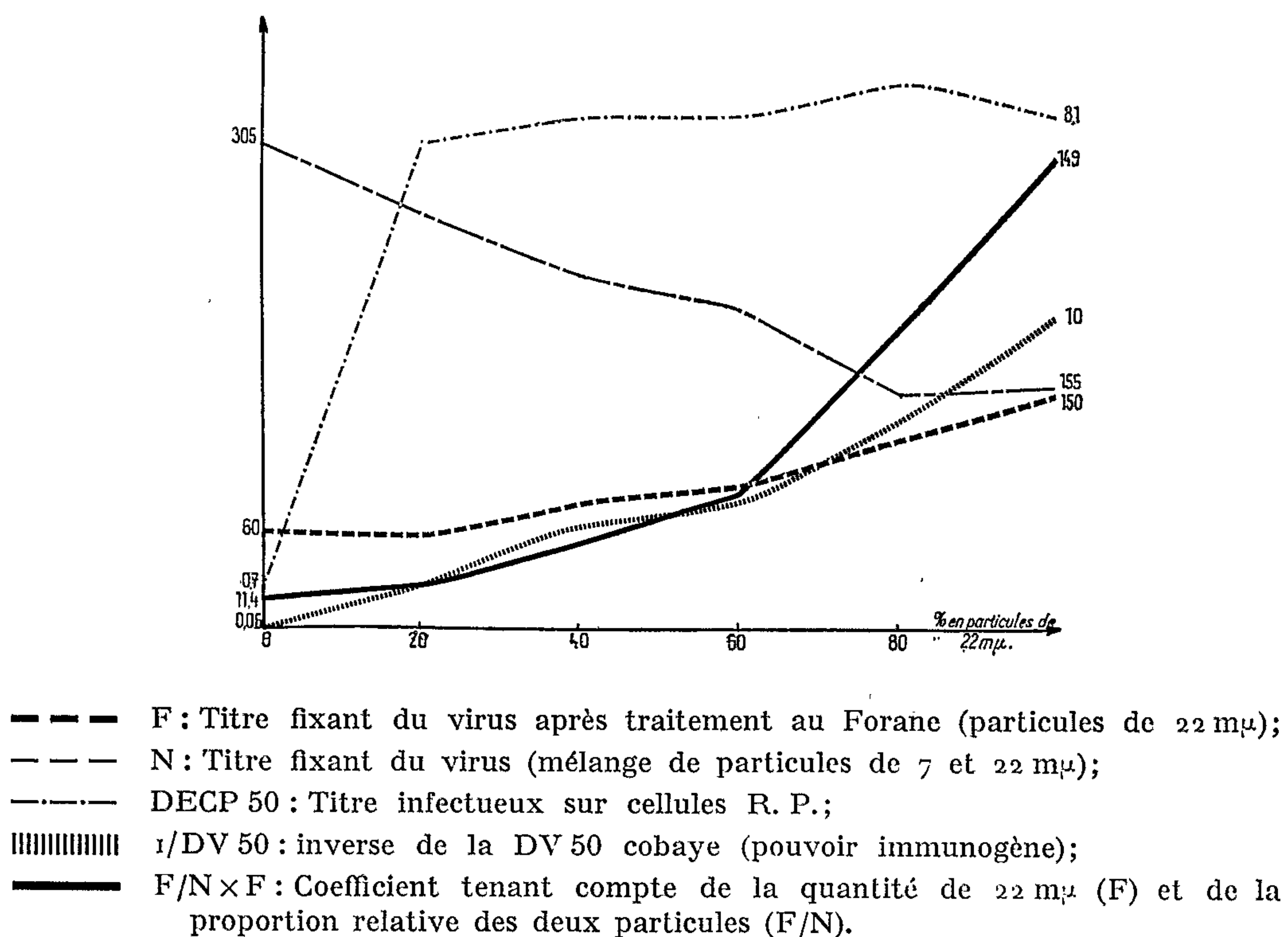
Composition des mélanges artificiels (%).		Fixation du complément (TH 50).				Infectiosité (log. DECP 50). — Traitement au Forane		Pouvoir immunogène. —
Virus traité au Forane.	Virus chauffé à 56°.	N.	F.	$\frac{F}{N}$.	$\frac{F}{N} \times F$.	avant.	après.	DV 50 cobayes (ml).
100	0	155	150	0,99	149	8,1	8,6	0,10
80	20	150	120	0,80	96	8,7	8,1	0,15
60	40	205	95	0,46	43,7	8,1	8,1	0,24
40	60	225	80	0,35	28	8,1	7,8	0,30
20	80	265	< 60	<0,29	< 13,8	7,7	7,9	0,70
0	100	305	< 60	<0,19	< 11,4	0,7	≧2,7	>15
Virus de culture initial		250	160	0,64	102,4	8,2	8,1	0,20

N : Titre fixant le complément (TH 50) avant traitement par fluorocarbone.
F : Titre fixant le complément (TH 50) après traitement par fluorocarbone.

DISCUSSION. — Les titres infectieux des mélanges artificiels ne sont pas le reflet fidèle du pouvoir immunogène, ce qui s'explique par le fait que la méthode de titrage est peu précise et qu'une faible partie seulement des particules de 22 mμ est réellement infectieuse [Bachrach et coll. ([2]), Bradish et coll. ([4])].

Le titre fixant des mélanges artificiels du virus avant traitement par le Forane 113 varie en sens inverse du pouvoir immunogène.

Ces constatations expliquent les résultats contradictoires des différents auteurs qui ont cherché le reflet du pouvoir immunogène d'un virus, soit dans le titre fixant, soit dans le titre infectieux.



▬ ▬ ▬ F : Titre fixant du virus après traitement au Forane (particules de 22 mμ);
— — — N : Titre fixant du virus (mélange de particules de 7 et 22 mμ);
—·—·— DECP 50 : Titre infectieux sur cellules R. P.;
IIIIIIIIIIIII 1/DV 50 : inverse de la DV 50 cobaye (pouvoir immunogène);
▬▬▬▬ F/N × F : Coefficient tenant compte de la quantité de 22 mμ (F) et de la proportion relative des deux particules (F/N).

Par contre, le titre fixant du virus après traitement par le Forane 113, désigné par la lettre F, varie dans le même sens que le pouvoir immunogène et proportionnellement à la teneur en particules de 22 mμ.

Il faut noter également que le vaccin préparé avec le virus initial traité par le Forane a un pouvoir immunogène supérieur à celui du vaccin préparé avec le virus non traité. Ce fait, observé de nombreuses fois au cours de nos travaux, peut s'expliquer par l'existence d'une concurrence antigénique entre les virions et les particules protéiques ou les protéines étrangères qui sont éliminées en partie par le Forane.

Nous avons alors introduit le rapport

$$\frac{F}{N} = \frac{\text{Titre fixant après traitement Forane}}{\text{Titre fixant avant traitement Forane}}$$

qui évolue, comme F, de manière linéaire, et exprime la « qualité » de la préparation virale. Afin de mieux interpréter les résultats, nous proposons le rapport $F/N \times F$, dont les variations semblent les plus proches de celles du pouvoir immunogène. Ce rapport représente à la fois la quantité (F) de particules de 22 mμ et la qualité de la préparation virale (F/N).

Conclusions. — Après Brown et Newman ([6]), nous avons appliqué une méthode simple, pratique et rapide, d'évaluation du pouvoir immunogène d'un virus destiné à la préparation de vaccins inactivés. Nous avons comparé les résultats de la fixation du complément au pouvoir immunogène établi par détermination de la DV 50 chez le Cobaye, des vaccins correspondant aux différents mélanges de particules de 22 et 7 mμ. Le titre fixant du virus après traitement au Forane varie dans le même sens que le pouvoir immunogène du virus, ce qui n'est pas toujours le cas pour le titre fixant du virus brut.

En introduisant un coefficient ($F/N \times F$) reflet, d'une part des proportions relatives des particules de 22 et 7 mμ, d'autre part de la quantité absolue en particules de 22 mμ, nous obtenons des résultats encore plus précis.

Une « concurrence antigénique » possible entre les composants d'une préparation virale souligne l'intérêt qu'il y aurait à produire des virus non seulement de titres fixants élevés, mais également très riches en particules de 22 mμ et pauvres en particules de 7 mμ et en matières protéiques.

(*) Séance du 21 juin 1965.

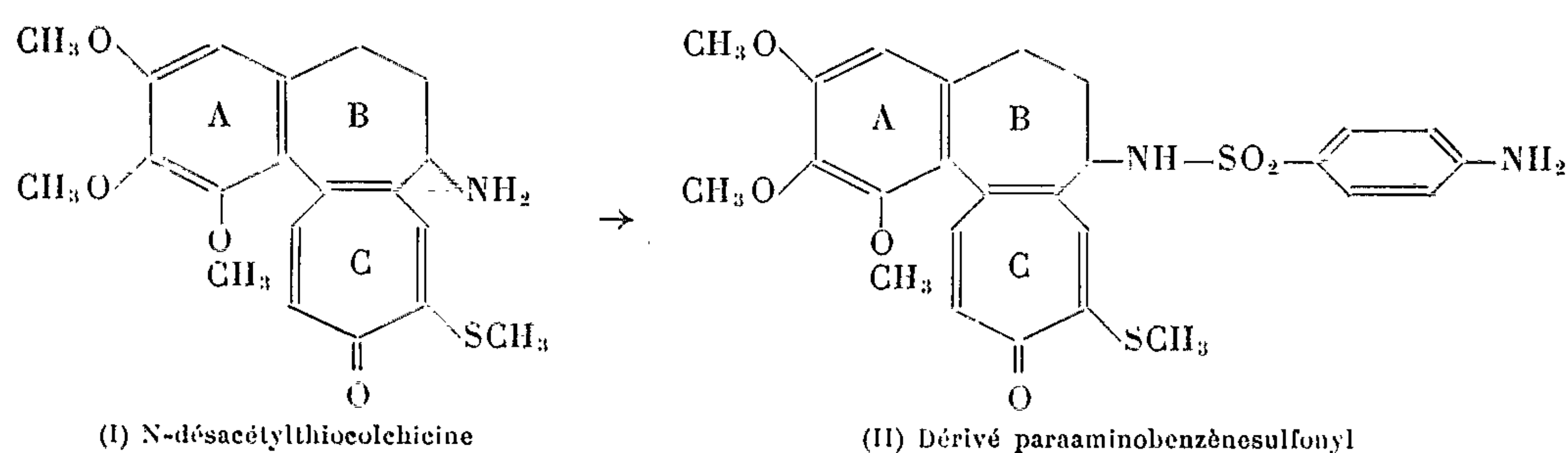
([1]) H. L. Bachrach et S. S. Breese, *Proc. Soc. Exp. Biol. N. Y.*, 97, 1958, p. 659.
([2]) H. L. Bachrach, R. Trautman et S. S. Breese, *Amer. J. Vet. Res.*, 25, n° 105. 1964, p. 333-342.
([3]) C. J. Bradish, W. M. Henderson et J. B. Kirkham, *J. Gen. Microbiol.*, 22, 1960, p. 379-391.
([4]) C. J. Bradish, R. Jowett et J. B. Kirkham, *J. Gen. Microbiol.*, 35, 1964, p. 27-51.
([5]) F. Brown et B. Cartwright, *J. Immunol.*, 85, 1960, p. 309-313.
([6]) F. Brown et J. F. E. Newman, *J. Hyg. Camb.*, 61, 1963, p. 345.
([7]) M. T. Fayet, M. Roumiantzeff, C. Doubouclard et J. Fontaine, *Ann. Inst. Pasteur* (en cours de publication).
([8]) C. Mackowiak, H. G. Petermann, R. Camand et R. Lang, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 32, n° 5, 1959, p. 313.
([9]) A. G. Osler, J. H. Strauss et M. M. Mayer, *Amer. J. Syph. Gonor. Ven. Diseases*, 36, 1952, p. 140-153.
([10]) Société d'Électrochimie (Pierre-Bénite, Rhône).

(*Institut Français de la Fièvre aphteuse, Lyon.*)

IMMUNOLOGIE. — *Recherches immunologiques dans la série des colchiciniques.* Note (*) de MM. **René Truhaut**, **Albert Germain** et **Jean Schuster**, présentée par M. René Fabre.

Obtention chez le Lapin d'anticorps actifs contre un produit chimique, la N-désacétylthiocolchicine, à l'aide de la technique des azoglobulines. Mise en évidence de ces anticorps, notamment *in vivo* chez la Souris et *in vitro* grâce à la mise au point d'une technique de protection sur culture cellulaires d'embryons de Poulet.

1. La partie chimique de ce travail est consacrée à la transformation de la N-désacétylthiocolchicine (1), dont la synthèse est due à Velluz et Muller (1), en un produit antigénique pour l'animal. Ce résultat ne peut être obtenu directement : la désacétylthiocolchicine n'est pas copulable aux globulines selon la réaction de Landsteiner (2) en raison de son groupement aminé fixé sur un noyau aromatique (cycloheptanique). Cependant l'utilisation d'un pont paraaminobenzénique permet de fixer sur la molécule un $—NH_2$ suffisamment actif : nous avons eu recours au chlorure de l'acide paraacétamidobenzènesulfonyle pour la plupart des essais de copulation puis d'immunisation, de toxicité et de protection. L'obtention d'une azoglobuline colorée, ce qui ne se produisait pas avec la désacétylthiocolchicine, et l'étude comparée des spectres dans l'infrarouge de ce produit et du dérivé préparé, indiquent que le but a été atteint. Ces spectres montrent : l'absence de dénaturation de la molécule, la présence de la fonction sulfamide et une nouvelle bande d'absorption due au noyau benzénique paradisubstitué (2CH adjacents) du composé sulfamidé.

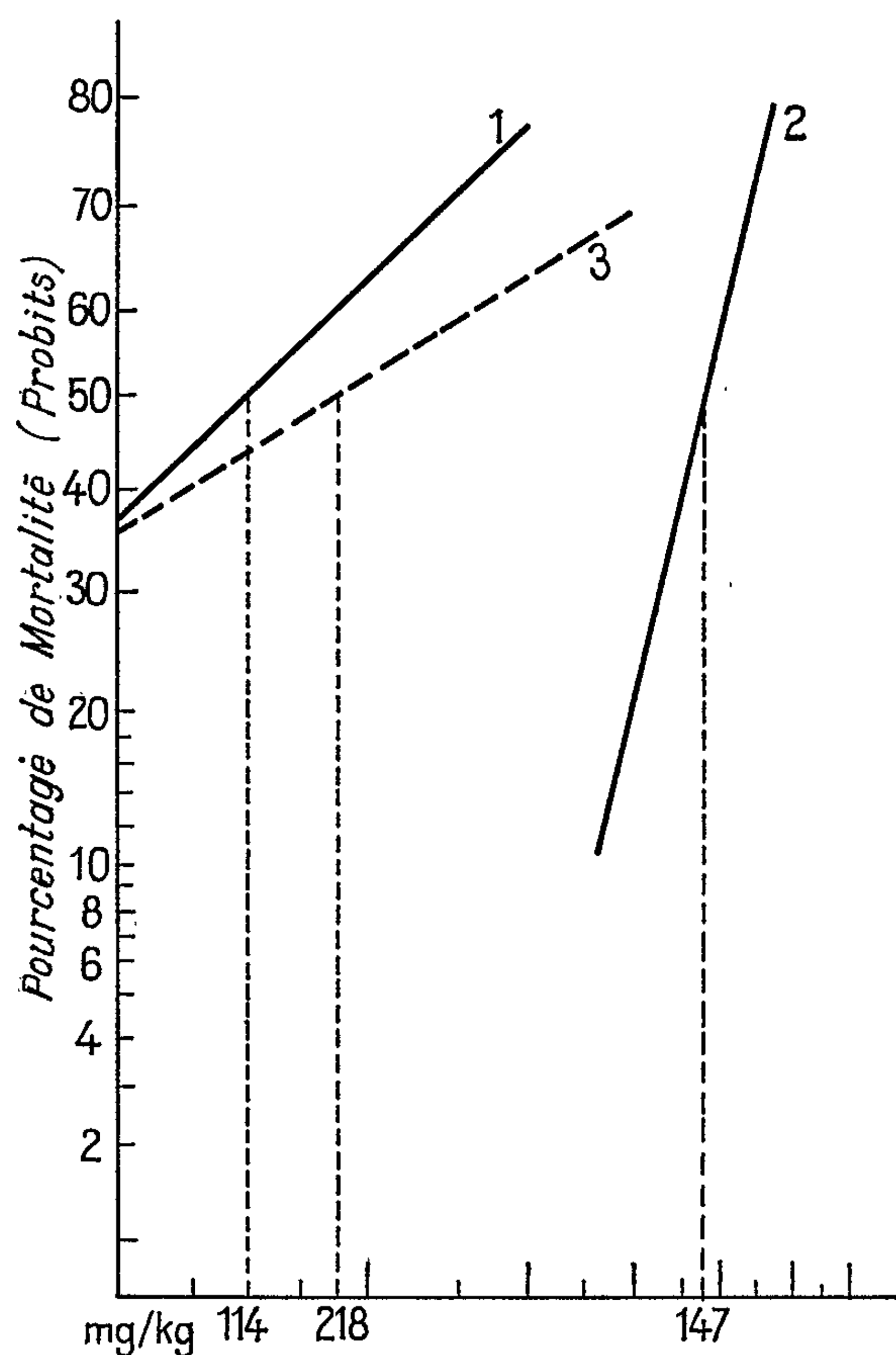


(I) N-désacétylthiocolchicine (II) Dérivé paraaminobenzènesulfonyl

C'est donc ce dérivé paraaminobenzènesulfonyl de la N-désacétylthiocolchicine (II) qui a été transformé en azoglobuline selon la technique de diazotation de Landsteiner (2). Il peut se former, soit le dérivé monoazoïque, soit le dérivé bisazoïque (3). Les globulines, de lapin ou humaines, sont préparées selon la méthode de Deutsch (4), technique dérivée de celle de Cohn. On obtient ainsi une azoglobuline de teinte brun chamois, dont la coloration est plus accentuée en milieu légèrement alcalin qu'à pH neutre.

2. Des lots de lapins sont ensuite immunisés à l'aide des globulines ainsi obtenues. Le mode d'injection et le schéma opératoire qui ont donné le meilleur taux d'anticorps sont :

— utilisation d'azoglobulines constituées par le dérivé (II) copulé à des *globulines humaines;*



D. L. 50 % chez la Souris.
1 Dérivé sulfamidé.
2 Épreuve de protection.
3 N-désacétylthiocolchicine.

— les lapins reçoivent pendant la première semaine trois injections intraveineuses de 2 ml de suspension antigénique;

— après un repos d'une semaine, on effectue une seconde et une troisième série d'injections intra musculaires de 2 ml de produit additionné de 0,5 ml d'adjuvant complet de Freund [5];

— enfin, deux injections intrapéritonéales de 10 ml d'antigène sont pratiquées à une semaine d'intervalle.

Les animaux sont saignés la semaine suivant la dernière injection.

3. *Mise en évidence des anticorps formés.* — Après étude des réactions immunologiques en milieu gélosé, dont la réalisation est cependant rendue délicate par la faible diffusion de la suspension antigénique, nous avons montré la présence d'anticorps dans le sérum des lapins immunisés grâce à la pratique de la réaction de déviation du complément selon une technique dérivée de Kolmer ([6]). Ces anticorps sont spécifiques de l'ensemble de l'azoglobuline, mais également du produit chimique étudié car ce dernier inhibe la réaction positive avec l'azoglobuline entière, *si l'on a effectué un contact préalable entre l'immunsérum et ce produit chimique.* Le dérivé sulfamidé de la N-désacétylthiocolchicine non copulé joue donc, dans cette réaction, le rôle d'haptène inhibiteur.

Il faut remarquer qu'on peut mettre en évidence un taux d'anticorps cependant moins élevé, dans le sérum de lapins immunisés à l'aide du dérivé sulfamidé copulé à des *globulines de lapin.* Cette réaction est directement positive avec l'azoglobuline à une dilution de sérum du 1/10, alors que, dans le cas de l'azoglobuline « humaine », on peut obtenir des taux allant jusqu'au 1/20 et au 1/40, selon les cas. Le fait de copuler le dérivé colchicinique à des globulines étrangères à l'animal receveur stimule donc la formation des anticorps.

4. *Mise en évidence d'un effet de protection* par les sérums de lapins immuns, contre l'activité du dérivé (II). Ces essais ont été effectués selon deux méthodes différentes :

— *in vivo*, chez la Souris;

— *in vitro*, en cultures cellulaires d'embryons de Poulet.

Ils ont été précédés de l'étude de la toxicité et de l'activité antimitotique de chacun des trois produits étudiés : (I), (II) et azoglobuline. L'activité antimitotique de la N-désacétylthiocolchicine a déjà fait l'objet de nombreuses recherches de la part de l'un d'entre nous, tant du point de vue expérimental [([7]), ([8])] que clinique ([9]).

— L'injection à des souris par voie intrapéritonéale, trois fois à une semaine d'intervalle, de 500 mg/kg de dérivé sulfamidé copulé aux globulines permet d'obtenir une augmentation de la DL_{50} du produit sulfamidé qui devient de $147 \pm 3{,}5$ mg/kg, alors qu'elle était de 114 ± 3 mg/kg pour des souris non protégées de même provenance et de même poids [évaluation selon Miller et Tainter ([10])]. L'utilisation des azoglobulines permet donc d'assurer une protection des souris et celle-ci semble bien de nature immunitaire, car la progression du nombre des morts en fonction de la dose de produit injectée est beaucoup moins régulière, témoignant de variations individuelles dans l'intensité de formation des anticorps.

— L'emploi des cultures cellulaires d'embryons de Poulet a permis l'étude de l'activité antimitotique. Les embryons sont soumis à la trypsi-

nation et les cellules ainsi obtenues cultivées sur milieu à l'hydrolysat de caséine [11]. L'emploi de flacons à lamelles permet des essais en série et un examen comparé des différentes lames [[12], [13]].

Le mode opératoire que nous avons mis au point, a permis de mettre en évidence, en présence de sérum immun, une diminution de l'activité antimitotique du dérivé (II). Les cellules en stathmocinèse, cellules basophiles à noyau très pycnotique, sont en effet beaucoup moins nombreuses et l'on peut à nouveau observer les différents stades de la mitose normale.

Ces recherches ont donc permis grâce à l'obtention de l'azoglobuline du dérivé sulfamidé de la N-désacétylthiocolchicine, d'une part de protéger des souris puisqu'on augmente la DL_{50} du produit non copulé, d'autre part d'immuniser des lapins dont les anticorps permettent la mise en évidence d'un effet de protection *in vitro* sur cultures cellulaires d'embryons de Poulet.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) L. Velluz et G. Muller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1954, p. 1072-1075.
(2) K. Landsteiner, *The specificity of serological reactions*, 1962, Dover Publications, New York, 330 pages.
(3) Tran ba Loc, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1959.
(4) H. Deutsch, *Methods in Med. Res.*, 5, 1952, p. 284-300.
(5) J. Freund, K. J. Thomson et Hough, *J. Immunol.*, 60, 1948, p. 383-398.
(6) J. A. Kolmer et F. Boerner, *Approved Laboratory technic*, 3e éd. chap. 29, New York 1941.
(7) R. Truhaut et G. Deysson, *Ann. Pharm. franç.*, 14, 1956, p. 416-425.
(8) R. Truhaut et C. Paoletti, *Bull. du Cancer*, 46, 1959, p. 746-755.
(9) R. Truhaut et R. Saracino, *Acta Un. Cancr.*, 13, 1957, p. 431-441.
(10) L. C. Miller et N. L. Tainter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 57, 1944, p. 261.
(11) P. Lépine, P. Slizewicz et coll., *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 654-656.
(12) A. German, J. Panouse-Perrin et A. M. Pauty, *Ann. Pharm. franç.*, 19, 1961, p. 633-647.
(13) A. M. Pauty, *Thèse Doct. Pharm. Univers.*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Toxicologie et Hygiène industrielle
et Laboratoire de Virologie et Immunologie,
Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Arthrites et cardiopathies streptococciques* (Streptococcus *pyogènes*) *obtenues expérimentalement chez la Souris.* Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Philippe Cayeux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des souris traitées par du sérum antimacrophages et soumises à l'infection par des streptocoques du groupe A non virulents développent très rapidement des arthrites et des cardiopathies selon un tableau anatomo-clinique très voisin de celui du rhumatisme articulaire aigu humain.

Nous avons montré récemment ([1]) que, parmi les bactéries d'une culture de *Streptococcus pyogènes*, seules un petit nombre (bactéries BM) possèdent l'aptitude à provoquer rapidement la mort par septicémie des souris infectées.

D'autre part, si les souris ne reçoivent pas de streptocoques BM mais des bactéries non virulentes (vm), elles survivent normalement. Ainsi, dans l'un et l'autre cas, échoue-t-on à provoquer chez les souris des maladies streptococciques à évolution prolongée comparables à celles observées chez l'Homme.

La question se pose de savoir si cette absence de troubles traduit l'incapacité pathogénique des bactéries vm ou si elle ne résulte pas de leur élimination précoce par des mécanismes de défense naturelle. Dans cette seconde hypothèse il serait nécessaire, pour obtenir une maladie streptococcique chez la Souris, de satisfaire deux exigences expérimentales : d'une part, utiliser des souches très pauvres en bactéries BM et les injecter à des doses telles qu'elles ne provoquent de septicémies mortelles que chez un nombre faible ou nul d'animaux; d'autre part, interdire ou freiner la mise en œuvre des défenses naturelles afin de permettre aux bactéries vm de se développer; l'emploi des sérums antimacrographes nous a permis de répondre à cette dernière condition.

1. Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé les souches suivantes : *Streptococcus pyogenes* 18 t 24 vm et 362 t 2 vm appartenant au groupe A, la première du type 24, la seconde du type 2, toutes deux très pauvres en bactéries BM; *Streptococcus* D 4 (groupe D, variété zymogènes); *Listeria* monocytogènes 582.

Les sérums antimacrophages (SAM) ont été obtenus par injections répétées de macrophages de souris à des lapins par voie intraveineuse.

Des souris de race Swiss pesant 10 à 15 g ont reçu par voie intrapéritonéale 0,5 ml de sérum antimacrophages dilué au 1/5 puis, 1 h après, 0,5 ml de streptocoques pyogènes dilués en bouillon. Les quantités de bactéries injectées ont varié de 10^5 à 5.10^5 bactéries pour le streptocoque 24, et 10^6 à 5.10^6 bactéries pour le streptocoque 2.

Des souris témoins sont traitées de façons diverses par différents sérums ou différents germes vivants ou morts.

Tous les animaux ont été quotidiennement observés. Certains ont été systématiquement sacrifiés en cours d'expérience, les autres l'ont été le 30e jour.

2. Résultats. — Les résultats seront envisagés sous le triple aspect clinique, bactériologique et anatomique.

1° *Infections, par* Streptococcus *pyogènes, de souris traitées par le SAM.* — 300 souris ont été traitées par le streptocoque 18 t 24 vm après avoir subi une injection de sérum antimacrophages. 45 ont présenté une tuméfaction segmentaire de la queue débutant entre le 3e et le 8e jour, 17 souris, une augmentation de volume d'une articulation, accompagnée de rougeur et d'impotence fonctionnelle, siégeant le plus souvent au niveau de la cheville, moins souvent au niveau du poignet. Ces lésions qui apparaissent entre le 5e et le 10e jour, sont d'abord para-articulaires puis envahissent progressivement toute l'articulation. Elles évoluent de façon variable, persistant fréquemment pendant 5 à 10 jours, parfois disparaissant en 1 ou 2 jours. Dans certains cas, deux articulations sont successivement atteintes.

Neuf souris ont été trouvées porteuses de lésions cardiaques très intenses, caractérisées par une augmentation de volume du cœur et un épaississement considérable du péricarde qui adhère à la plèvre adjacente. Ces lésions cardiaques s'accompagnent d'une cachexie progressive et aboutissent en quelques jours à la mort. En outre, plus de 150 souris présentaient à l'autopsie une augmentation importante du volume cardiaque sans péricardite.

Le pourcentage des lésions obtenues dépend de la qualité des SAM employés : ainsi l'emploi de sérums de lapins plus fortement immunisés nous a permis d'obtenir jusqu'à 20 % d'arthrites manifestes. Cette propriété des SAM n'est pas modifiée par le chauffage à 52° pendant 45 mn qui élimine l'effet toxique non spécifique.

Nous avons obtenu des résultats qualitativement analogues chez 40 souris traitées par le SAM et les streptocoques vm de la souche 362 t 2.

L'*aspect histologique* des lésions peut être résumé de la façon suivante. Au niveau des séreuses on observe des lésions associant à des degrés divers : une réaction granulomateuse polymorphe faite d'une congestion vasculaire, d'une infiltration d'éléments lympho-plasmocytaires et de polynucléaires peu ou pas altérés, plus rarement, des nodules granulomateux nécrotiques d'aspect tuberculoïde.

Dans le myocarde, on note l'existence d'infiltrats mononucléés périvasculaires. Dans l'endocarde, apparaissent parfois des histiocytes. Aucune des souris traitées n'a présenté de lésions rénales.

L'aspect bactériologique. — L'étude bactériologique des lésions permet de retrouver constamment les streptocoques du type injecté dans les lésions cardiaques et articulaires au niveau du péricarde et des cavités épiphysaires. De plus les souris traitées par le SAM hébergent de façon prolongée les streptocoques dans le sang. Il est nécessaire, d'ailleurs, pour obtenir des lésions, que les germes soient vivants : en effet, des souris traitées par le SAM et des streptocoques tués par la chaleur ne présentent aucun trouble.

2° *Expériences témoins.* — Des souris ont été traitées soit par les différents SAM seuls, soit par des streptocoques du groupe A et du sérum normal, soit par du SAM et des streptocoques D (10^8 bactéries par souris) ou des *Listeria* monocytogènes (5.10^3 bactéries par souris).

Aucun des animaux ainsi traités n'a présenté d'arthrites ni de cardiopathies. Les examens histologiques n'ont montré aucune lésion caractéristique. Enfin les bactéries inoculées n'ont pas été retrouvées dans le sang des souris survivantes.

3. Discussion. — L'emploi des sérums antimacrophages permet donc, comme nous l'avions espéré, d'assurer la survie dans l'organisme de germes qui ne tuent pas la souris, mais peuvent manifester, dans certaines conditions, un pouvoir pathogène caractéristique.

Bien que nous ignorions le mécanisme exact de l'action des SAM, certains points méritent d'être dégagés. Les lésions surviennent chez des animaux n'ayant pas reçu de bactéries BM. La persistance des germes dans l'organisme semble être un élément déterminant dans la genèse des lésions. L'étude histologique montre la primauté de l'atteinte des séreuses, qui ne semble pas cependant être une condition nécessaire à l'apparition de lésions des tissus adjacents, puisque de nombreuses souris présentent une myocardite sans péricardite.

Le problème majeur concerne les rapports entre les maladies expérimentales ainsi réalisées et le rhumatisme articulaire aigu humain.

Sans doute les lésions histologiques que nous rencontrons (granulômes polymorphes à éléments mononucléés et infiltrats lympho-plasmocytaires périvasculaires) ne présentent-elles pas une spécificité stricte comparable à celle des nodules d'Aschoff; mais remarquons à ce sujet que ces derniers ne se retrouvent que de façon très inconstante dans le rhumatisme articulaire humain et que notre étude histologique n'a porté jusqu'ici que sur des souris sacrifiées au cours des 17 premiers jours de l'infection.

Par contre, au point de vue clinique, le siège et l'association des lésions séreuses, musculaires et endothéliales, leur aspect et leur évolution incitent à penser que les syndromes que nous obtenons chez la Souris sont très voisins de ceux observés chez l'Homme. De plus, seuls les streptocoques

du groupe A connus pour leur rôle pathogène chez l'Homme donnent lieu à ces lésions que les streptocoques du groupe D sont impuissants à provoquer, quelles que soient les conditions utilisées.

C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une maladie streptococcique typique comportant des manifestations cardiaques et articulaires simultanées a pu être reproduite expérimentalement chez l'animal.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. Cayeux et J. Panijel, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1965, p. 623.

(*Service des Streptocoques, Institut Pasteur, 25, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUILLET 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

Le Président de l'**ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI** invite l'Académie à lui présenter, avant le 31 décembre, un candidat au Prix international ANTONIO FELTRINELLI, de vingt millions de Lires, destiné, en 1965, à la Science géologique.

(Renvoi à la Section de Minéralogie et Géologie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **ROBERT COURRIER** : *Le rôle des Académies dans la promotion de la recherche scientifique*, in *Avenirs*, février-mars 1965, nos 160, 161, 162;

— par M. **ALBERT VANDEL** : *Une prospective de l'évolution*;

— par M. **HENRI DESSENS** : *Pourrons-nous modifier les climats*? et le no 13 de l'*Association d'études des moyens de lutte contre les fléaux atmosphériques* contenant trois articles de lui-même;

— par M. **MAURICE COLLIGNON** : le fascicule XII : *Turonien* de l'*Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar* (*Ammonites*);

— par **HENRI HERMANN** et **J.-F. CIER** : *Précis de physiologie*, Tome I, fascicule 2 : *Digestion-Excrétion urinaire-Muscle-Nerf*;

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bibliographie géodésique internationale*, tome 10, publié par le BUREAU CENTRAL DE L'ASSOCIATION INTERNATIONALE DE GÉODÉSIE;

2° *Rapport d'activité* 1964 de la DIRECTION GÉNÉRALE DES AFFAIRES CULTURELLES ET TECHNIQUES;

3° Ciba Foundation. *Symposium on the Man and Africa*;

4° Id. *Functions of the Corpus Callosum*;

5° Id. *Hashish : its chemistry and pharmacology*;

6° *Fujitsu Scientific and Technical Journal*, Vol. 1, n° 1 et *Guide to Fujitsu*;

7° *Le ripercussioni in Germania dell'indirizzo filologico-medico Leoniceniano della scuola ferrarese per opera di Leonardo Fuchs*, par LUIGI SAMOGGIA;

8° *Anatomia italica sive dissertatio de anatomia italica de Corde*, par MARCELLO MALPIGHI. Traduzione, introduzione e note di LADISLAO MÜNSTER;

9° Journal de chimie physique. N° 31 : *Influence de la couche double sur les courants polarographiques du cobalt*, par EDGAR VERDIER et FRANÇOIS ROUELLE (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (1);

10° Id. N° 56 : *Contribution à l'étude des complexes des acides aminés*, par EDGAR VERDIER et GEORGES ZALESSKY (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (2).

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, *Correspondant pour la Section d'Économie rurale*, par M. ROGER HEIM.

Le père de **GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT** (*), Marcel-Henri Kuhnholtz, était le fils de Jean-Henri Kuhnholtz, dont la veuve épousa en secondes noces le professeur Lordat, doyen de la Faculté de Médecine de Montpellier, qui vécut de 1778 à 1870 et avait adopté son beau-fils en 1858. « Dès lors fut instituée la nouvelle lignée Kuhnholtz-Lordat, greffée sur la lignée Kuhnholtz ».

Le jeune Georges fit ses études au lycée de Montpellier, puis entra à l'Institut National Agronomique d'où il sortait ingénieur en 1909. Il accomplit son service militaire à Épinal et est nommé sous-lieutenant de réserve en 1911. Chef de travaux à l'École Nationale d'Agriculture de Montpellier en 1913, licencié ès sciences en 1914, il fit vaillamment la première guerre en première ligne et en tira trois citations à l'ordre du régiment, du Corps

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) t. 259, 1964, p. 1856.

(2) t. 259, 1964, p. 1953.

d'Armée, de l'Armée, et bien entendu la Légion d'honneur. A son retour, il était nommé assistant, puis chef de travaux à la Faculté des Sciences de Montpellier où l'influence de ses deux maîtres, Charles Flahault et Jules Pavillard, laissera sur son esprit une trace définitive. Après la soutenance en Sorbonne d'une thèse très remarquée de géographie botanique sur les dunes du golfe du Lion, inscrit dès 1924 sur la liste d'aptitude aux maîtrises de conférences des Universités, il était désigné peu de temps après, sur concours, comme titulaire de la chaire de Botanique de l'École Nationale d'Agriculture à Montpellier. Désormais, son choix était fait. A 36 ans, M. Kuhnholtz-Lordat, n'ayant d'autre ambition que celle de poursuivre ses travaux et son enseignement et de créer autour de lui une équipe de jeunes chercheurs enthousiastes, abandonnait toute intention d'accéder à une chaire de l'enseignement supérieur et, fixé dans sa ville natale, se préparait à se consacrer durant trente années à une tâche qu'il devait remplir avec éclat au sein d'une École dont la haute réputation subsiste en partie grâce à lui. Près de 30 ans plus tard, en 1952, lassé des difficultés administratives que le Ministère de l'Agriculture lui créait constamment, Kuhnholtz-Lordat demande sa retraite anticipée. Il a 64 ans. Il se prépare, loin des agitations de la ville, à mettre en ordre bien des réflexions jusque-là réservées à une période plus secrète et plus calme.

C'est alors que je crus devoir le tirer par le bras hors d'une retraite qu'il croyait définitive. La création d'une chaire d'Écologie et Protection de la Nature au Muséum National d'Histoire naturelle m'en livrait l'exceptionnelle occasion. Nos relations épistolaires assez fréquentes, la sympathie qui les inspirait, l'estime que je ressentais à l'égard de cet esprit indépendant, difficile peut-être, mais marqué d'une originalité rare, m'incitaient à tenter une expérience et à lui en proposer une.

Dans la brève notice qu'il consacra à ses travaux en 1954 lors de la candidature qui suivit son acceptation, et qui constitue un résumé extrêmement concis de son activité scientifique, M. G. Kuhnholtz-Lordat a donné la liste chronologique de ses publications. Cette simple nomenclature, quand on en parcourt les pages, nous fait mesurer pleinement à la fois la diversité, la personnalité et la continuité de l'œuvre de l'éminent botaniste de Montpellier.

Diversité d'abord. Par essence botaniste sur le terrain, Kuhnholtz-Lordat a commencé, comme tout jeune homme marqué de la vocation précoce du naturaliste, par parcourir les bois, les champs et les dunes, ceux de l'Hérault, des Charentes, de l'Auvergne, de la Bretagne, des Cévennes, se préoccupant de floristique, de phytogéographie, mais déjà des influences perturbatrices qu'exercent sur le couvert végétal le vent, l'homme, l'exploitation agricole, les parasites. Ingénieur agronome, professeur dans une École supérieure d'Agriculture, il s'inquiète constamment de toutes les actions nées de l'homme dont la Nature subit les effets, et le bassin médi-

terranéen d'une part, le Massif Central d'autre part, ont été les deux territoires où il a pu poursuivre l'analyse de ces influences. Ainsi sont nées ses études de floristique, de sociologie végétale, celles sur la part prise par le feu, l'eau, le vent, sur la destinée des terres, ses publications de pathologie végétale, son œuvre de cartographie écologique qui forme l'aboutissement judicieux, pratique et vrai de sa doctrine d'écologie dynamique, son traité de génétique.

Cette diversité de la production scientifique de Kuhnholtz-Lordat ne correspond pas à un émiettement de ses sources d'intérêt, à une tendance vagabonde de son esprit, mais bien au contraire, elle traduit les soucis méthodiques et logiques d'un chef d'école qui, constamment, apporte des compléments et des retouches à une œuvre d'ensemble marquée d'une pensée et d'une doctrine.

Personnalité : On trouvera traduits dans les quatre pages que M. G. Kuhnholtz-Lordat a consacrées à l'Écologie à la fin de sa courte notice, les principes et les idées qui ont dirigé toute son œuvre. Pas un mot de trop, pas un terme qui ne soit frappé d'une pleine lumière. Ces lignes eussent pu constituer, il y a 40 ans, une profession de foi. Relues aujourd'hui, elles éclairent singulièrement l'homme et son œuvre. J'essaie d'en extraire quelques citations : « En Écologie, l'observation des faits *in situ* doit précéder l'expérimentation. C'est pourquoi il faut à l'écologiste une éducation de naturaliste suffisamment solide pour orienter ensuite, s'il y a lieu, l'expérimentation apportant en complément les « mesures » de l'action des facteurs agissants ». Il rappelle que l'expérimentation en écologie ne peut se concevoir sans la participation du physicien doublé du physiologiste, et que, par conséquent, le travail en équipe s'impose.

« L'évolution du manteau végétal, soumise à l'action de l'homme, qu'elle soit progressive ou régressive, est fonction de l'amplitude biologique spécifique dont les limites minimales ou maximales sont dépassées à cause de la transformation malfaisante ou bienfaisante du milieu ». C'est cette étude analytique qui amena Kuhnholtz-Lordat à traiter magistralement (1952) de la formation des *paysages éoliens* et des remèdes à y apporter. L'étendue de tels problèmes l'a conduit à envisager des synthèses de première grandeur. L'une, qu'il n'a pu réaliser, et dont le but et l'ampleur dépassent les limites d'une vie et d'un homme, s'appliquait au projet qu'il avait caressé de réaliser un travail de synthèse sur la classification des habitats dans le monde. Une autre intention a vu son achèvement dans son Ouvrage fondamental sur l'érosion par le feu, *La Terre incendiée* (1938), livre dont la première édition est aujourd'hui épuisée, et lui valut la médaille d'or de l'Académie d'Agriculture. Kuhnholtz Lordat, dans sa notice, rappelle « que ce fléau est l'une des plus importantes causes de la destruction des espaces verts et qu'il faudra bien y revenir sans cesse pour protéger la Nature menacée ».

C'est dans ce domaine que Kuhnholtz-Lordat s'est penché vers la protection de la Nature tropicale avec un souci majeur et en même temps un bon sens découlant intégralement de sa formation plurivalente. Il suffit de rappeler qu'une partie de ce livre, *La Terre incendiée*, profondément remanié dans la seconde édition qui date de 1958 — 20 ans après la première — et qu'il intitula *L'Écran vert*, constitue une parfaite mise au point des problèmes posés par l'usage ancestral du feu dans les régions intertropicales. Il les a traités avec une remarquable lucidité, faisant la part entre ce qui est à la fois inévitable et admissible, et ce qui, catastrophique, peut être, doit être évité.

Je cite ici l'une de ses conclusions :

« D'énormes masses forestières naturelles reléguées aux points les moins accessibles;

« Des prairies immenses que la flamme seule peut rajeunir périodiquement pour un troupeau errant et mal nourri; sur des terres fertiles, trop de café, trop de coton, trop de vin;

« Et çà et là — mais çà et là seulement — : la famille, son champ, son bois, son troupeau. »

En vérité, *L'Écran vert* est sans doute le livre qui, dans l'œuvre de G. Kuhnholtz-Lordat, demeurera le plus important, le plus essentiel. Cette nouvelle version de *La Terre incendiée* mise au point lors de son séjour au Muséum a apporté la force d'un exemple flagrant qui fera du feu l'élément dont l'homme a su se servir à la fois pour édifier et pour détruire. Cette puissance n'est pas seulement créatrice de clartés et de fulgurances, de chaleur et de crissements, mais bien de désolation, de stérilité et de silence. Ce que l'homme a su arracher à la Nature, il se devait, dans l'étonnante stupidité de son génie, de l'employer pour en anéantir la source même.

Une troisième synthèse se résume dans son atlas de cartographie parcellaire, qui forme la part dominante de son œuvre agronomique, marquée du triple souci de l'écologiste, du botaniste et de l'agronome, et qui constitue une méthode générale d'étude du couvert végétal en face des causes historiques et humaines qui l'ont modifié et des destinées que l'homme, par une action cette fois diligente, peut lui imposer dans certains cas : c'est la solution apportée aux problèmes soulevés par la vocation des terres dans les zones densément peuplées, réalisation analytique de haute valeur compensant les soucis nés de la destruction de la Nature et du sol dans les régions européennes et méditerranéennes.

Je ne m'étendrai pas sur les trois chapitres de son œuvre qui ont moins de contact avec les domaines de l'écologie et de la protection de la Nature. D'une part, rappelons ses travaux de floristique botanique qui ont trouvé une réalisation d'ensemble dans la publication d'une flore conçue d'une façon entièrement nouvelle : l'association des plantes et de leurs parasites

végétaux aux fins de la détermination. Toute une partie de ses travaux traitent de ces champignons, particulièrement des Rouilles ou Urédinées, et plusieurs de ses élèves ont publié des Mémoires à ce propos.

Georges Kuhnholtz-Lordat sait observer la nature, « élever et renouveler les débats à propos de faits qui passent pour être épuisés » alors qu'à tout instant sur le terrain « s'impose l'aveu loyal de nos incertitudes ». Explorer une région donnée, et donc pourquoi pas son pays, la terre de ses pères, le sol qu'on a toujours foulé et qu'on aime d'un singulier amour; « l'explorer sans idées préconçues, voilà l'œuvre maîtresse du naturaliste ».

D'autre part, il convient de parler du précis de phytogénétique que Kuhnholtz-Lordat publia en 1952 chez Masson.

Continuité : La formation agronomique de M. Kuhnholtz-Lordat reconduit constamment son attention de naturaliste vers le facteur humain, vers l'aspect cultural dont est frappée une végétation profondément et sans cesse remaniée par l'homme et ses techniques d'exploitation. Ce souci, venu de sa double empreinte, explique à la fois le caractère et l'enchaînement de ses travaux. La diversité de l'esprit, toujours en éveil, se traduit finalement dans une riche synthèse qui laisse ses preuves, successivement, dans des ouvrages de qualité, marqués par le leitmotiv de ses préoccupations : le conflit entre l'homme et le manteau naturel.

Kuhnholtz-Lordat a ainsi permis de transposer les problèmes de la protection de la Nature du domaine des principes dans celui des doctrines rigoureuses de la science. A la tête de la chaire de Protection de la Nature qu'il inaugura au Muséum en 1955, il s'emploiera par son enseignement à préparer l'accession de la Conservation de la Nature dans le cadre des sciences de synthèse. Il restera en France comme l'un des rares biologistes dont l'œuvre couvre à la fois l'écologie et la préservation des ressources naturelles.

Sa réputation a trouvé des preuves, s'il en était besoin : professeur à Montpellier pendant 30 ans, membre de l'Académie d'Agriculture depuis 1942, sa modestie n'avait pu priver ses élèves et ses amis de lui manifester leur admiration et leur gratitude dans la célébration d'un Jubilé qui fut l'occasion de l'édition d'un remarquable volume de Mémoires et de Notes. Chef d'École, il était entouré, à Montpellier, d'une équipe ardente qu'il avait formée. En 1953, Kuhnholtz-Lordat avait donc demandé sa retraite anticipée du Ministère de l'Agriculture.

Élu à la tête de la chaire nouvelle du Muséum, Kuhnholtz-Lordat s'installa dans le magnifique domaine de l'Établissement à Brunoy. Il y demeura quatre années. Et si un accident circulatoire de santé dut diminuer quelque peu l'activité qu'il se promettait de déployer en cette situation nouvelle, il n'en restera pas moins le maître d'œuvre d'une création qui lui doit une mise en route conforme à ce qu'il nous avait promis.

Mais le moment est venu de reprendre le chemin de Montpellier après cet éloignement de quatre années. Il lègue à Brunoy de précieuses collections et une bibliographie de livres rares. Il retrouve sa place dans sa secrète demeure méditerranéenne, renouant avec les projets abandonnés en 1954. Et c'est toute une série d'études et d'ouvrages nouveaux que les larges limites de ses connaissances et de ses intérêts vont réaliser : histoire de l'agriculture, philosophie, et cette genèse des appellations d'origine des vins qui achève de démontrer à quelle variété de provinces du savoir le sien était attaché.

Signalons une étude — *Pagnol et la Garrigue* (1961) — qu'il commente ainsi : « Pour nous, membres de l'enseignement pour les sciences naturelles, qui mettons plusieurs années à transformer les auditifs en visuels, il est exceptionnel qu'un littérateur, fût-il académicien, se soit révélé observateur aussi exact de la nature (ici provençale) ».

On pourrait appeler encore les diverses publications qu'il a consacrées à la vigne et au vin : *Châteauneuf-du-Pape* (1939), *les Côtes du Dropt* (1951), *Réflexions sur le Roannais et le cadastre viticole* (1954), et de nombreux éloges.

En 1959, notre Académie le désigne comme correspondant au titre de la section d'Économie rurale. « Pourquoi, nous dit-il, cette section économique et non botanique malgré ma carrière officielle de botaniste ? Tout simplement parce que j'ai toujours considéré *l'évolution* de la végétation comme l'un des tests les plus valables des activités économiques d'un pays, ce qui a complètement échappé à cette époque aux dirigeants de l'Institut de la Recherche Agronomique au Ministère de l'Agriculture. »

L'un de ses derniers Ouvrages, *Napoléon III et la Paysannerie française*, est un acte de justice. Il restitue à l'Empereur le mérite que les paysans lui attribuaient déjà en 1848 avant de lui confirmer leur confiance vingt ans plus tard.

Enfin Kuhnholtz philosophe. C'est dans ce domaine que son esprit a su retrouver l'esquif préféré qui l'a porté sur la rivière de son tempérament. Car au-delà du métier, il y a le désir profond et inassouvi de l'être, la tendance de vouloir atteindre enfin à ce qui lui a été défendu. Oui, philosophe, raisonneur passionné si vous voulez. Là il se sent en pleine harmonie avec son tréfonds, car il était foncièrement doué pour ces pensées qui mêlent l'analyse à la synthèse sans effort, dégagent les caractères, unissent la déduction à l'intuition. Son livre fut un essai marqué sur cette originalité qui était le trait sans cesse résurgent de son caractère.

De l'amont vers l'aval, Ouvrage dédié à ses amis, et constitué de nombreuses citations de personnalités diverses, la plupart connues, venues du passé, quelques-unes appartenant encore au présent, citations entre lesquelles viennent s'insérer ses propres commentaires. Certes, nous dit-il, « extraire des lignes n'est pas sans péril ». Il s'est consacré à ce jeu. Et le texte est une réussite.

Le livre s'achève sur une courte phrase, celle qui situe le lieu de la rédaction de son livre : *Mes nuits de Brunoy*, 1955-1958.

Ainsi, ce texte fut écrit quand, professeur au Muséum, dans le parc, son laboratoire, son bureau, sa chambre modeste qui me rappelait celle du Docteur Roux, avec son petit lit de fer, dans l'atmosphère ascétique où vivait un homme qui pense, Kuhnholtz-Lordat rédigeait la philosophie la nuit et la botanique le jour.

Pourquoi ce livre de pensées. Il nous l'a dit : « C'est à cause de tous les morts qui ont éclairé leur siècle que j'ai voulu remonter aux sources, dans une sorte d'obsession de géographe; l'obsession de l'amont qui conditionne l'aval comme « ces prairies que roulent vers Zermatt leurs rivières fleuries ».

Et il ajoute encore :

« Le spoutnik, ce n'est pas M. Y... ; c'est Copernic, à l'amont de Newton.

« 1642 ! Galilée mourait, Newton naissait. La flamme était transmise, de l'amont à l'aval ».

Puisse celle que nous a léguée à l'amont Georges Kuhnholtz-Lordat cheminer vers l'aval de temps meilleurs !

Telle fut la vie ardente d'un homme de science que la spécialisation du siècle, dite obligatoire, n'a pas étouffée. Elle fut celle d'un esprit d'une profonde originalité. C'est bien cette ampleur d'intérêts appliqués à un vaste domaine dont les limites n'étaient pas marquées sur sa carte qui expliquent la variété de son œuvre et la mobilité de sa pensée. Le caractère qui s'y est voué ne pouvait pas être facile : entier dans ses propos et dans ses convictions autant qu'humain dans ses attentions, intégralement désintéressé, d'une franchise sans écume, d'une susceptibilité qui pouvait s'égarer hors de raisons suffisantes, fixé sur ce qui le passionnait, impuissant à s'adapter aux lois d'une administration à la fois périmée et de plus en plus conquérante, intégralement fidèle en amitié comme dans ses ironies et dans ses exclusions, capable de jugements parfois trop sentimentaux comme trop durs sur les hommes, telle fut cette figure de contraste, également fière et sensible, secrète et sûre, qui honora grandement les institutions qu'il servit et en premier lieu notre Compagnie.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur les produits de semi-groupes de transition et leurs réalisations.* Note (*) de M. **Renzo Cairoli**, présentée par M. Paul Lévy.

Définition du produit de semi-groupes et du produit de réalisations. Invariance, par passage au produit, de certaines propriétés, telles que la propriété de Markov forte, la propriété de Hunt et le caractère standard.

1. Semi-groupe produit. — Étant donné deux espaces mesurables et sur chacun de ces espaces un semi-groupe de transition markovien [sous-markovien], notés resp. $(P_t)_{t\in[0,\infty[}$ et $(Q_t)_{t\in[0,\infty[}$, pour chaque $t \geqq 0$ et pour chaque point (x, y) de l'espace mesurable produit, on considère la mesure $R_t((x, y),.)$, produit des deux mesures $P_t(x,.)$ et $Q_t(y,.)$. Alors $(R_t)_{t\in[0,\infty[}$ est un semi-groupe de transition markovien [sous-markovien] sur l'espace produit. On l'appellera semi-groupe de transition produit de $(P_t)_{t\in[0,\infty[}$ et $(Q_t)_{t\in[0,\infty[}$.

Dans ce qui suit, la notation $t\in[0, \infty[$ sera omise, quand l'indice t parcourra cet intervalle. En outre, un semi-groupe de transition sera parfois simplement appelé semi-groupe.

2. Processus produit. — On suppose donnés deux processus markoviens (X_t) et (Y_t), définis sur les espaces probabilisés (Ω_X, P), resp. (Ω_Y, Q), à valeurs dans des espaces mesurables quelconques (espaces d'états), admettant (P_t), resp. (Q_t), comme semi-groupes de transition et μ, resp. ν, comme lois initiales. On désignera par $\mathcal{F}_t^0$, resp. $\mathcal{G}_t^0$, les tribus $\sigma(X_s : s \leqq t)$, resp. $\sigma(Y_s : s \leqq t)$, engendrées par les variables X_s, resp. Y_s, avec $s \leqq t$. On pose $\Omega_Z = \Omega_X \times \Omega_Y$, $(Z_t) = ((X_t, Y_t))$ et $\mathcal{H}_t^0 = \sigma(Z_s : s \leqq t)$. Le processus (Z_t) sur $(\Omega_Z, P\times Q)$ et à valeurs dans le produit des deux espaces d'états donnés sera appelé processus produit de (X_t) et (Y_t). Pour tout $t \geqq 0$, on aura $\mathcal{H}_t^0 = \mathcal{F}_t^0 \times \mathcal{G}_t^0$.

Proposition 1. — *Le processus* (Z_t) *est markovien, admet* $\mu\times\nu$ *comme loi initiale et le semi-groupe produit* $(P_t\times Q_t)$ *comme semi-groupe de transition.*

3. Produit de réalisations. — Soient (P_t) un semi-groupe markovien sur l'espace mesurable $(E, \mathcal{B})$, tel que P_0 soit l'opérateur identité (cette hypothèse sera supposée vérifiée par tout semi-groupe considéré dans la suite); (X_t) une famille d'applications d'un ensemble Ω dans E; $\mathcal{F}$ la tribu sur Ω engendrée par ces applications; pour chaque $x\in E$, P^x une loi de probabilité sur $(\Omega, \mathcal{F})$; $(\mathcal{F}_t)$ une famille croissante de sous-tribus de $\mathcal{F}$,

telle que (X_t) soit adapté à cette famille et (θ_t) une famille d'applications de Ω dans Ω.

Le système $X = (\Omega, (\mathcal{F}_t), (X_t), (P^x), (\theta_t))$ est appelé réalisation [1] du semi-groupe (P_t) [*cf.* [2], p. 77] si les propriétés suivantes sont vérifiées :

a. $X_{t+h} = X_t \circ \theta_h$ pour tout t, $h \geq 0$;

b. $P^x[X_t \in B] = P_t(x, B)$ pour tout $t \geq 0$, $B \in \mathcal{B}$, $x \in E$;

c. Pour tout t, $h \geq 0$, $B \in \mathcal{B}$, $x \in E$, on a P^x p. s. :

$$P^x[X_{t+h} \in B \mid \mathcal{F}_t] = P_h(X_t, B).$$

Si μ est une probabilité sur $(E, \mathcal{B})$, on note P^μ la loi définie par $P^\mu(A) = \int_E P^x(A)\,\mu(dx)$, pour tout $A \in \mathcal{F}$. Lorsqu'on munit $(\Omega, \mathcal{F})$ de cette loi, (X_t) est markovien par rapport à $(\mathcal{F}_t)$, admet μ comme loi initiale et (P_t) comme semi-groupe de transition. En outre, $\mathcal{F}^*(\mu)$, resp. $\mathcal{F}^*$ désigneront respectivement la tribu complétée de $\mathcal{F}$ par rapport à P^μ et la tribu $\bigcap_\mu \mathcal{F}^*(\mu)$, où μ parcourt la famille des probabilités sur $(E, \mathcal{B})$; $\mathcal{F}_t^*(\mu)$, resp. $\mathcal{F}_t^*$, la tribu des $A \in \mathcal{F}^*(\mu)$, tels qu'il existe $A_\mu \in \mathcal{F}_t$ avec $P^\mu(A_\mu \Delta A) = 0$, resp. la tribu $\bigcap_\mu \mathcal{F}_t^*(\mu)$. Une famille croissante $(\mathcal{M}_t)$ de tribus dans Ω sera dite continue à droite si, pour chaque $t \geq 0$, $\mathcal{M}_t = \mathcal{M}_{t+}$, où $\mathcal{M}_{t+} = \bigcap_{s>t} \mathcal{M}_s$.

Soit X une réalisation de (P_t). Les propriétés suivantes sont alors équivalentes [*cf.* [3], p. 5-05] :

a. Pour toute loi initiale μ, $(\Omega, \mathcal{F})$ étant muni de la loi P^μ, (X_t) est markovien par rapport à la famille $(\mathcal{F}_{t+})$ et admet (P_t) comme semi-groupe de transition;

b. Pour toute loi μ, la famille $(\mathcal{F}_t^*(\mu))$ est continue à droite;

c. La famille $(\mathcal{F}_t^*)$ est continue à droite.

Définition. — On dira qu'une réalisation de (P_t) possède la propriété (C) si l'une des trois propriétés ci-dessus est vérifiée.

Soient $X = (\Omega_X, (\mathcal{F}_t), (X_t), (P^x), (\theta_t^X))$ une réalisation du semi-groupe markovien (P_t) et $Y = (\Omega_Y, (\mathcal{G}_t), (Y_t), (Q^y), (\theta_t^Y))$ une réalisation du semi-groupe markovien (Q_t). En faisant le produit des deux processus (X_t) et (Y_t) (on utilise les mêmes notations que dans 2) et en posant

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{F}_t \times \mathcal{G}_t, \qquad R^{x,y} = P^x \times Q^y, \qquad \theta_t^Z = (\theta_t^X, \theta_t^Y),$$

on obtient un terme $Z = (\Omega_Z, (\mathcal{H}_t), (Z_t), (R^{x,y}), (\theta_t^Z))$ qui sera appelé produit des deux réalisations X et Y.

Proposition 2. — *Le produit* Z *des deux réalisations* X *et* Y *est une réalisation du semi-groupe produit* $(P_t \times Q_t)$.

Proposition 3. — *Si* X *et* Y *ont la propriété* (C), *le produit* Z *la possède aussi.*

Définition. — On dit que la réalisation X du semi-groupe (P_t) sur $(E, \mathcal{B})$ est fortement markovienne si :

a. (X_t) est progressivement mesurable par rapport à $(\mathcal{F}_t)$;

b. pour tout $t \geqq 0$, $x \in E$, $B \in \mathcal{B}$, tout temps d'arrêt T de la famille $(\mathcal{F}_{t+})$ et tout $A \in \mathcal{F}_T \cap [T < \infty]$, on a P^x p. s.

$$P^x(A \cap [X_{T+t} \in B]) = E^x(1_A P_t(X_T, B)),$$

où $\mathcal{F}_T$ désigne la tribu des $A \in \mathcal{F}$, tels que pour tout $s \geqq 0$, $A \cap [T < s] \in \mathcal{F}_s$.

Proposition 4. — *Le produit de deux réalisations fortement markoviennes de* (P_t) *et* (Q_t) *est une réalisation fortement markovienne de* $(P_t \times Q_t)$.

4. Produit de semi-groupes standard et de Hunt. — Soient E un sous-espace borélien d'un espace compact métrisable, $\mathcal{B}_E$ sa tribu borélienne et (P_t) un semi-groupe markovien sur $(E, \mathcal{B}_E)$.

On appelle réalisation de Hunt une réalisation de (P_t) fortement markovienne, possédant des trajectoires continues à droite et quasi-continue à gauche, c'est-à-dire telle que, pour tout $x \in E$, toute suite croissante T_n de temps d'arrêt de la famille $(\mathcal{F}_{t+})$, $\lim_{n \to \infty} X_{T_n} = X_T$, P^x p. s. sur $[T < \infty]$, où $T = \lim_{n \to \infty} T_n$.

Proposition 5. — *Le produit de deux réalisations de Hunt des semi-groupes markoviens* (P_t) *et* (Q_t) *est une réalisation de Hunt du semi-groupe produit* $(P_t \times Q_t)$.

Soient E un espace localement compact, à base dénombrable, $E \cup \{\Delta\}$ l'espace compact obtenu en adjoignant à E le point à l'infini Δ (si E est compact, Δ sera un point isolé de $E \cup \{\Delta\}$), (P_t) un semi-groupe sous-markovien sur $(E, \mathcal{B}_E)$ et (P_t^Δ) son prolongement markovien à $E \cup \{\Delta\}$, admettant Δ comme point absorbant.

On appelle réalisation standard de (P_t), une réalisation X de (P_t^Δ), telle que Δ soit un point absorbant de (X_t) et possédant les propriétés d'une réalisation de Hunt, la quasi-continuité étant cependant modifiée comme suit : la limite existe P^x p. s. sur $[T < \zeta]$, ζ désignant la durée de vie de (X_t) (temps d'entrée dans Δ).

Soient X et Y deux réalisations standard des semi-groupes sous-markoviens (P_t) et (Q_t); $E_X \cup \{\Delta_X\}$, $E_Y \cup \{\Delta_Y\}$ les espaces d'états; ζ^X, ζ^Y les durées de vie et ω_X, ω_Y, deux points appartenant respectivement à Ω_X et Ω_Y, tels que $X_0(\omega_X) = \Delta_X$ et $Y_0(\omega_Y) = \Delta_Y$.

Pour les réalisations standard la définition du produit sera modifiée en posant $Z_t = (\Delta_X, \Delta_Y)$ et $\theta_t^Z = (\omega_X, \omega_Y)$ sur l'ensemble $[\inf(\zeta^X, \zeta^Y) \leqq t]$ [par rapport à la définition précédente, cela revient à raccourcir la durée de vie du processus produit de $\sup(\zeta^X, \zeta^Y)$ à $\inf(\zeta^X, \zeta^Y)$] et en considérant

comme espace d'états du produit l'espace qu'on obtient en adjoignant à $E_X \times E_Y$ le point à l'infini (Δ_X, Δ_Y).

PROPOSITION 6. — *Le produit de deux réalisations standard des semi-groupes sous-markoviens* (P_t) *et* (Q_t) *est une réalisation standard du semi-groupe produit* $(P_t \times Q_t)$.

On dit qu'un semi-groupe markovien [sous-markovien] est de Hunt [standard] s'il possède une réalisation de Hunt [standard]. Comme corollaire, on obtient donc la

PROPOSITION 7. — *Le produit de deux semi-groupes de Hunt [standard] est un semi-groupe de Hunt [standard].*

Remarques. — *a.* En vertu d'un résultat dû à E. B. Dynkin [(2), p. 102], un semi-groupe de Hunt [standard] admet toujours une réalisation de Hunt [standard], telle que la famille $(\mathcal{F}_t)$ soit continue à droite et $\mathcal{F}_t^* = \mathcal{F}_t$, pour tout $t \geq 0$.

b. D'après un résultat dû à P. A. Meyer (4), toute réalisation de Hunt [resp. standard] possède des trajectoires P^μ p. s. dépourvues de discontinuités oscillatoires [resp. sur $[0, \zeta_A[$, où ζ_A désigne la partie accessible du temps d'arrêt ζ], pour toute loi initiale μ.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) Le terme réalisation a été introduit par P. A. Meyer.

(2) E. B. DYNKIN, *Markov Processes*, I, Springer-Verlag, Berlin, 1965.

(3) *Séminaire de théorie du potentiel*, Institut H. Poincaré, 5e année, 1960-1961.

(4) P. A. MEYER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2977.

(*Institut de Mathématiques,*
École Polytechnique Fédérale, Zurich, Suisse.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Extensions de foncteurs ordonnés et applications.*

Note (*) de M. **Gérard Joubert**, présentée par M. René Garnier.

Extensions de foncteurs ordonnés : cas des groupoïdes fonctoriellement ordonnés (F. O.). Application à l'immersion d'un groupoïde (F. O.) dans un groupoïde (F. O.) obtenu par localisation d'un groupe : construction d'une projection.

Cette Note fait suite à (1) dont nous reprenons les notations. Soient $H^\cdot$ et $K^\cdot$ des groupoïdes, $\overline{p}=(K^\cdot, p, H^\cdot)$ un foncteur bien fidèle, F une classe $\overline{p}$-admissible dans $K^\cdot$ (dans ce cas, F est simplement une sous-classe de $K^\cdot$ telle que $\alpha(F)=p(H^\cdot_0)\subset F$ et $F\,p(H^\cdot)\subset F$).

Soit $\mathcal{G}_F$ la classe des éléments $(Q, e)\in \boxminus (F, \overline{p})$ tels que $e\in H^\cdot_0$; alors (Q, e) s'identifie au triplet (k, f, e) avec $\beta(f)=\alpha(k)$; $p(e)=\alpha(f)$; $k\in K^\cdot$; $f.k.f\in F$.

Proposition 1. — *$\mathcal{G}_F$ est un sous-groupoïde de $\boxminus$ (F, $\overline{p}$) contenant toutes les unités; si ρ' est la relation d'équivalence induite par ρ sur $\mathcal{G}_F$, alors $\mathcal{G}_F/\rho'$ est un groupoïde équivalent à $\tilde{H}^\cdot$.*

Notons. La restriction de loi de composition de $\boxminus$ (F, p) à $\mathcal{G}_F$; alors si $(k_i, f_i, e_i)\in\mathcal{G}_F$, $i=1, 2$,

$$(k_2, f_2, e_2).(k_1, f_1, e_1)=(k_2.k_1, f_1, e_1))$$

si et seulement si $e_2=e_1$; $f_2=k_1.f_1$.

Si l'on identifie $\mathcal{G}_F/\rho'$ à $\tilde{H}^\cdot$, alors le foncteur $(K^\cdot, \tilde{p}, \tilde{H}^\cdot)$ est défini par $\tilde{p}[(k, f, e) \bmod \rho']=k$ et l'équivalence γ entre $H^\cdot$ et $\overline{H}^\cdot$ par

$$\gamma(h)=(p(h), p(\alpha(h)), a(h)) \bmod \rho' \qquad \text{si } h\in H^\cdot.$$

Supposons maintenant que $H^\cdot$ et $K^\cdot$ soient fonctoriellement ordonnés (F. O.) [*voir* (2)].

Proposition 2. — *$\mathcal{G}_F$ muni de l'ordre induit par celui de $\boxminus$ (F, $\overline{p}$) est (F. O.) quel que soit F, $\overline{p}$-admissible vérifiant $\mathcal{F}_r$ et ρ' est compatible sur $[\mathcal{G}_F, <]$.*

Théorème I. — *$\tilde{H}^\cdot$ est un groupoïde (F. O.), $\overline{p}$ est ordonné, $\overline{H}^\cdot$ muni de l'ordre induit par celui de $\tilde{H}^\cdot$ est un sous-groupoïde régulier de $\tilde{H}^\cdot$ et γ un isomorphisme de classes ordonnées.*

Définition 1. — Un groupoïde (F. O.) $(H^\cdot, <)$ sera dit *obtenu par localisation du groupe* $G^\cdot$ si $G^\cdot$ est un sous-groupoïde de $H^\cdot$ et si la condition $(\mathcal{L})$ suivante est satisfaite :

($\mathcal{C}$) Quel que soit $f \in H^{\cdot}$, il existe $s \in G^{\cdot}$ tel que $s > f$ [ou encore $f = s\,\alpha(f)$].

Remarque. — Tous les éléments de $G^{\cdot}$ sont maximaux dans $(H^{\cdot}, <)$.

THÉORÈME II. — *Soient* $H^{\cdot}$ *et* $K^{\cdot}$ *deux groupoïdes* (F. O.) *et* $\overline{p} = [K^{\cdot}, p, H^{\cdot}]$ *un foncteur tels que :*

(1) $H^{\cdot}_0$ *ait un plus grand élément* E *et la composante connexe de* E *dans* $H^{\cdot}$ *est réduite à un sous-groupe* $\Gamma^{\cdot}$ *de* $H^{\cdot}$;

(2) $K^{\cdot}$ *est obtenu par localisation du groupe* $G^{\cdot}$;

(3) $\overline{p}$ *est ordonné, bien fidèle et* $p(E) = \varepsilon$ (ε, *élément unité de* $G^{\cdot}$).

Alors il existe un groupoïde (F. O.) $\hat{H}^{\cdot}$ *et un foncteur* $(K^{\cdot}, \hat{p}, \hat{H}^{\cdot})$ *tels que :*

(1) $\hat{H}^{\cdot}$ *soit obtenu par localisation du groupe* $\hat{G}$;

(2) $H^{\cdot}$ *s'identifie à un sous-groupoïde régulier* $\hat{\hat{H}}^{\cdot}$ *de* $\hat{H}^{\cdot}$; *soit* $(\hat{\hat{H}}, \tau, H^{\cdot})$ *cet isomorphisme;*

(3) $p = \hat{p} \circ \tau$ *et la restriction de* $\hat{p}$ *à* $\hat{G}^{\cdot}$ *est un isomorphisme de* $\hat{G}^{\cdot}$ *sur* $G^{\cdot}$.

$\hat{H}^{\cdot}$ est un quotient strict de $\tilde{H}^{\cdot} = \mathcal{G}_F/\rho'$ en choisissant pour F la classe $K^{\cdot}.p(H^{\cdot}_0)$.

Rappelons que, si $G^{\cdot}$ est un groupe, alors l'ensemble des classes à gauche modulo un sous-groupe de $G^{\cdot}$ est un groupoïde pour la loi de composition suivante :

$s'.H' \circ s.H = s'.s.H$, où s, $s' \in G^{\cdot}$; H, H', sous-groupes de $G^{\cdot}$, si et seulement si $H' = s.H.s^{-1}$.

Ce groupoïde, noté $\mathcal{A}^0(G^{\cdot})$ est le groupoïde des atlas de $G^{\cdot}$ [*voir* (³)].

PROPOSITION 3. — $\mathcal{A}^0(G^{\cdot})$ *est un groupoïde inductif pour la relation* $\sqsupset$ *et il est obtenu par localisation de* $G^{\cdot}$ (*en identifiant* s *à* $s.\{\varepsilon\}$; ε, unité de $G^{\cdot}$).

THÉORÈME III. — *Soit* $H^{\cdot}$ *un groupoïde* (F. O.) *obtenu par localisation du groupe* $G^{\cdot}$. *Soit, pour tout* $f \in H^{\cdot}$, $\varphi(f)$ *l'ensemble des majorants de* f *appartenant à* $G^{\cdot}$; *alors* $\varphi(f) \in \mathcal{A}(G)$ *et* $(\mathcal{A}^0(G), \varphi, H^{\cdot})$ *est un foncteur ordonné, bien fidèle, compatible avec l'agrégation.*

PROPOSITION 4. — *Soit* $G^{\cdot}$ *et* G'' *deux groupes, u un homomorphisme de* G *dans* G'', *alors u induit un foncteur ordonné* u^* *de* $\mathcal{A}^0(G^{\cdot})$ *dans* $\mathcal{A}^0(G'')$.

Soit $f \in \mathcal{A}^0(G^{\cdot})$, $f = s.H$, $s \in G^{\cdot}$; H = sous-groupe de $G^{\cdot}$. On a

$$u^*(f) = g, \qquad g \in \mathcal{A}^0(G'') \qquad \text{et} \qquad g = u(s).u(H).$$

Soit $\mathcal{H}_0$ la classe des triplets $\check{p} = (G^{\cdot}, p, H^{\cdot})$, où $H^{\cdot}$ est un groupoïde (F. O.) vérifiant la condition (1) du théorème II, $G^{\cdot}$ un groupe et p un foncteur de $H^{\cdot}$ dans $\mathcal{A}^0(G^{\cdot})$ vérifiant la condition (3) du théorème II.

Soit $\mathcal{H}$ la catégorie dont les éléments sont les quadruplets $(\check{p}_2, \check{p}_1, q, u)$, où $\check{p}_i \in \mathcal{H}_0$, q est un foncteur ordonné de $H^{\cdot}_1$ dans $H^{\cdot}_2$ tel que $q(E_1) = E_2$

et u un homomorphisme de G_1 dans G_2 tel que $(u^*, p_2, p_1, q) \in \square \mathcal{F}$, la loi de composition étant

$$[\breve{p}'_2, \breve{p}'_1, q', u'][\breve{p}_2, \breve{p}_1, q, u] = [\breve{p}'_2, \breve{p}_1, q' \circ q, u' \circ u]$$

si et seulement si $\breve{p}'_1 = \breve{p}_2$.

$\mathcal{H}_0$ est une classe d'objets pour $\mathcal{H}$.

Soit $\mathcal{H}^L_0$ la classe des $\breve{p} \in \mathcal{H}_0$ tels que $H^{\cdot}$ soit obtenu par localisation d'un groupe $G^{\cdot}$ et p le foncteur φ construit par la méthode du théorème III.

Soit $\mathcal{H}^L$ la sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}$ déterminée par $\mathcal{H}^L_0$; $\mathcal{H}^L$ s'identifie à la catégorie dont les objets sont les groupoïdes (F. O.) $H^{\cdot}$ obtenus par localisation d'un groupe $G^{\cdot}$ et les morphismes les foncteurs ordonnés $(H^{\cdot}_2, q, H^{\cdot}_1)$ qui vérifient la propriété suivante :

Soit $f_1 \in H^{\cdot}$; alors $s_2 > q(f_1) = f_2$, $s_2 \in G_2$, si et seulement si il existe $s_1 \in G_1$ tel que $s_1 > f_1$, $q(s_1) = s_2$.

Proposition 5. — *Soit* $\breve{p} = (G^{\cdot}, p, \dot{H}^{\cdot}) \in \mathcal{H}_0$, $H^{\cdot}$ *le groupoïde déterminé à partir de* $\breve{p}$ *par le théorème* II, $[\mathcal{Cl}(\hat{G}), \varphi, \hat{H}^{\cdot}]$ *le foncteur construit par la méthode du théorème* III; *alors* $(\mathcal{Cl}(\hat{G}), \varphi, \hat{H}^{\cdot}) \simeq \hat{H}^{\cdot} \in \mathcal{H}^L_0$ *et* $(\hat{H}^{\cdot}, \breve{p}, \tau, i) \in \mathcal{H}$, *où* i *désigne l'isomorphisme de* $G^{\cdot}$ *sur* $\hat{G}^{\cdot}$ *obtenu par restriction de* $\hat{p}^{-1}$ *à* G.

Théorème IV. — $\mathcal{H}$ *est une catégorie à* $\mathcal{H}^L$*-projections* [*voir* ([1])] *une* $\mathcal{H}^L$*-projection de* $\breve{p} \in \mathcal{H}_0$ *étant* $\hat{H}^{\cdot} \in \mathcal{H}^L_0$ *et le projecteur correspondant étant* $(\hat{H}^{\cdot}, \breve{p}, \tau, i)$ (*voir* propos. 5 ci-dessus).

Soit $M^{\cdot}$ un groupoïde, $\bar{\rho}$ la relation d'équivalence bicompatible engendrée par la relation $\rho : (e, e') \in \rho$ si et seulement si e et e' sont des unités.

Soit $G^{\cdot}_M = \nu(M^{\cdot}/\bar{\rho})$ la F-projection de $M^{\cdot}/\bar{\rho}$ [*voir* ([4])]; alors $G^{\cdot}_M$ est un groupe qui *sera dit associé à* $M^{\cdot}$ [*voir* ([5]), pour une construction explicite de $G^{\cdot}_M$].

Définition 2. — Un sous-groupoïde $M^{\cdot}$ d'un groupoïde ordonné $H^{\cdot}$ sera dit *majorant* si, quel que soit $f \in H^{\cdot}$, il existe $m \in M^{\cdot}$ tel que $m > f$. Soit $H^{\cdot}$ un groupoïde ordonné régulier [*voir* ([3])], M' un sous-groupoïde majorant de $H^{\cdot}$, $G^{\cdot}_M$ le groupe associé à $M^{\cdot}$ et r le foncteur canonique de $M^{\cdot}$ dans $G^{\cdot}_M$ [*voir* ([4])]; on posera $r(m) = \dot{m}$.

Définition 3. — Soit $f \in H^{\cdot}$; une suite $F = (f_n, \ldots, f_1)$ d'éléments de $H^{\cdot}$ sera dite *de base* f si : 1° $(f_{i+1}, f_i) \in \gamma \star \gamma$, $i = 1, 2, \ldots, n$; 2° $f_1, \ldots, f_1 = f$.

Définition 4. — Soit $s \in G^{\cdot}_M$ et $f \in H^{\cdot}$; s sera dit *associé à* f s'il existe une suite $F = (f_n, \ldots, f_1)$ de base f et une suite $S = (m_n, \ldots, m_1)$ d'éléments de $M^{\cdot}$ tels que

$$m_i > f_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \qquad \text{et} \qquad s = \dot{m}_n \ldots \dot{m}_1.$$

THÉORÈME V. — *Pour tout* $f \in H^{\bullet}$, *soit* $p(f)$ *la classe des* $s \in G^{\bullet}_{M}$ *associés à* f, *alors* $p(f) \in \mathcal{A}^{0}(G^{\bullet}_{M})$ *et* $(\mathcal{A}^{0}(G^{\bullet}_{M}), p, H^{\bullet})$ *est un foncteur ordonné; il est bien fidèle si* $H^{\bullet}$ *est* (F. O.) *et quasi-inductif* [*voir* ([3])] *si* $H^{\bullet}$ *est en outre inductif.*

DÉFINITION 5. — Soient $H^{\bullet}_{1}$ et $H^{\bullet}_{2}$ deux groupoïdes (F. O.), M_1 et M_2 deux sous-groupoïdes majorants de $H^{\bullet}_{1}$ et $H^{\bullet}_{2}$ respectivement. Soit $\overline{q} = (H^{\bullet}_{2}, q, H^{\bullet}_{1})$ un foncteur ordonné. $\overline{q}$ sera dit *spécialement ordonné* si les conditions suivantes sont satisfaites :

(1) Soient $f_1 \in H^{\bullet}_{1}$ et $f_2 \in H^{\bullet}_{2}$ tels que $f_2 = q(f_1)$.

a. Soit $m_2 \in M_2$ tel que $m_2 > f_2$; alors il existe $m_1 \in M_1$ tel que $m_1 > f_1$ et $q(m_1) = m_2$;

b. Si $F_2 = (f^2_n, \ldots, f^2_1)$ est une suite de base f_2, il existe une suite $F_1 = (f^1_n, \ldots, f^1_1)$ de base f_1 telle que $f^2_i = q(f^1_i)$, $i = 1, 2, \ldots, n$.

(2) $q(M_1) \subset M_2$ et si $H^{\bullet}_{1}$ et $H^{\bullet}_{2}$ ont une plus grande unité E_1 et E_2 respectivement, alors $q(E_1) = (E_2)$.

Soit $\mathcal{M}_0$ la classe des couples $(H^{\bullet}, M^{\bullet})$, où $H^{\bullet}$ est un groupoïde (F. O.) vérifiant la condition (1) du théorème II, $M^{\bullet}$ un sous-groupoïde majorant de $H^{\bullet}$.

Soit $\mathcal{M}$ la classe des triplets

$$\tilde{q} = [(H^{\bullet}_{2}, M^{\bullet}_{2}), q, (H^{\bullet}_{1}, M^{\bullet}_{1})], \quad \text{où} \quad (H^{\bullet}_{i}, M^{\bullet}_{i}) \in \mathcal{M}_0$$

et où q est spécialement ordonné.

$\mathcal{M}$ est une catégorie pour la loi de composition suivante :

$$[(H^{\bullet\prime}_{2}, M^{\bullet\prime}_{2}), q', (H^{\bullet\prime}_{1}, M^{\bullet\prime}_{1})][(H^{\bullet}_{2}, M^{\bullet}_{2}), q, (H^{\bullet}_{1}, M^{\bullet}_{1})] = [(H^{\bullet\prime}_{2}, M^{\bullet\prime}_{2}), q' \circ q, (H^{\bullet}_{1}, M^{\bullet}_{1})]$$

si et seulement si $(H^{\bullet\prime}_{1}, M^{\bullet\prime}_{1}) = (H^{\bullet}_{2}, M^{\bullet}_{2})$; $\mathcal{M}_0$ est une classe d'objets pour $\mathcal{M}$.

THÉORÈME VI. — $\mathcal{M}$ *est équivalente à une sous-catégorie de* $\mathcal{H}$.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3251.

(2) CH. EHRESMANN, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 80, 1963, p. 402.

(3) CH. EHRESMANN, *Catégories ordonnées, holonomie et cohomologie* (Colloque du C.N.R.S. sur les structures feuilletées, Grenoble, 1963; *Ann. Inst. Fourier*, 14, fasc. 1, 1964, p. 206.

(4) CH. EHRESMANN, *Structures quotient* (*Comm. Helv.*, 1963).

(5) HIGGINS, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 60, 1964, p. 7).

(*Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.*)

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Sur le comportement asymptotique de l'enveloppe convexe d'un nuage de points tirés au hasard dans* R^n. Note (*) de M. HERVÉ RAYNAUD, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note a pour objet de compléter et de généraliser, dans la cadre des modèles cités dans [1], les théorème de Renyi nos 3 et 4 de [2] et de les rapprocher des résultats de Geffroy dans [2] et [3].

Soit R^n, muni de sa métrique naturelle. Dans la suite n désignera toujours la dimension de l'espace. Soit D_N^n un nuage de N points pris au hasard dans R^n. Les N choix aléatoires de ces N points sont indépendants les uns des autres et sont effectués suivant une même loi $\mathcal{L}$.

On appelle polyèdre d'appui de D_N^n le plus petit polyèdre convexe contenant tout le nuage [3]. La définition opératoire de ce polyèdre sera une généralisation de celle utilisée par Renyi : un point M du nuage sera dit sommet du polyèdre si et seulement si il existe au moins $(n-1)$ autres points du nuage tels que, si l'on fait passer un hyperplan par M et par ces $(n-1)$ autres points du nuage, les $(N-n)$ points du nuage restants se trouvent tous d'un même côté de l'hyperplan.

On va tout d'abord s'intéresser à l'ordre de grandeur de l'espérance du nombre des points du polyèdre d'appui du nuage quand N, nombre total des points du nuage, tend vers l'infini, et pour certaines distributions de probabilité particulières.

1. LEMME 1. — *Soient* $P_1, P_2, \ldots, P_i, \ldots, P_n$, *n points de* R^n.

Si P_i *a pour coordonnées* $x_i^1, \ldots, x_i^n$ *dans un repère fixé une fois pour toutes et si j'appelle :*

$\overrightarrow{dP_i}$, *la forme différentielle* $dx_i^1 \ldots dx_i^n$;

p, *la distance de l'origine* O *à l'hyperplan* $\mathcal{H}$ *passant par* $P_1, P_2, \ldots, P_n$;

H, *le pied de la perpendiculaire issue de l'origine* O *à cet hyperplan*;

t_i, *la distance* HP_i, $\forall i$;

$\theta^1, \ldots, \theta^{n-1}$, *les angles polaires du vecteur* $\overrightarrow{OH}$;

$\varphi_i^1, \ldots, \varphi_i^{n-2}$, *les angles polaires des vecteurs* $\overrightarrow{HP_i}$ $(\forall i)$ *dans* $\mathcal{H}$:

$\overrightarrow{d\theta}$, *la forme* $d\theta^1 \ldots d\theta^n$;

$\overrightarrow{d\varphi_i}$, *la forme* $d\varphi_i^1 \ldots d\varphi_i^n$;

alors, le changement de variable

$$\overrightarrow{dP_1} \ldots \overrightarrow{dP_i} \ldots \overrightarrow{dP_n} \to dp\, \overrightarrow{d\theta}\, dt_1 \ldots dti \ldots dt_n \overrightarrow{d\varphi_1} \ldots \overrightarrow{d\varphi_n}$$

se fait au moyen d'un jacobien indépendant de p et tel que, sur un recouvrement disjoint de l'espace par certaines parties en nombre fini, il se compte

comme un polynome positif en $t_1, \ldots, t_n$ *dont les termes sont de la forme*

$$\sum A_j\left(\vec{0}, \Pi \oplus \vec{\varphi}_i\right) t_1^{n-1} \ldots t_{j-1}^{n-1} t_j^{n-2} t_{j+1}^{n-1} \ldots t_n^{n-1}$$

où les A_j *sont des fonctions continues des* 0 *et des* φ_i.

C'est essentiellement grâce aux propriétés de ce changement de variable qu'on peut poursuivre relativement simplement les calculs dans les cas prévus par [1]. En appliquant les mêmes méthodes de passage à la limite sous le signe somme, on pourra calculer un grand nombre de formules non explicitées de [1].

2. Soit maintenant H_N^n l'enveloppe convexe, ou polygone d'appui du nuage, F_N^n l'espérance mathématique du nombre de points de H_N^n.

Lemme 2. — *Si le tirage des points se fait suivant une probabilité uniforme dans la boule de rayon unité, alors*

$$\frac{\dfrac{2}{n!}\,\dfrac{B_{n^2-1}}{B_{n^2}}\left(\dfrac{B_n}{B_{n-1}}\right)^{\frac{n^2+1}{n+1}}\Gamma\left(\dfrac{n^2+1}{n+1}\right)(n+1)^{-\frac{n(n-1)}{n+1}}\,N^{\frac{n-1}{n+1}}}{E_N^n} \xrightarrow[N \nearrow \infty]{} 1,$$

où

$$B_p = \frac{S_p}{p} = 2\,\frac{\pi^{\frac{p}{2}}}{p\,\Gamma\left(\frac{p}{2}\right)};$$

ce lemme se généralise immédiatement sous la forme du :

Théorème 1. — *Soit* $\mathcal{F}$ *un domaine fermé, strictement convexe, délimité par une variété deux fois continûment différentiable plongée dans* R^n, *définie en tout point par la donnée de ses rayons de courbure principaux,*

Si : Σ *désigne cette variété différentiable (d'élément* $d\sigma$);

F *la mesure de Lebesgue à l'intérieur de cette variété;*

$R_1, \ldots, R_i, \ldots, R_n$ *les rayons de courbure principaux en un point* M, $(\forall i, \forall M, R_i(M) > 0)$;

le tirage au hasard des N *points se fait d'une façon uniforme; à l'intérieur de cette variété, on aura la formule asymptotique :*

$$\frac{K_n\left(\dfrac{N}{F}\right)^{\frac{n-1}{n+1}}\displaystyle\int_\Sigma \frac{d\sigma}{\left(\prod_i R_i\right)^{\frac{1}{n+1}}}}{E_N^n} \xrightarrow[\substack{N \nearrow \infty \\ n\ \text{fixe}}]{} 1,$$

avec

$$K_n = \Gamma\left(\frac{n^2+1}{n+1}\right)\frac{\Gamma\left(\frac{n^2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n^2-1}{2}\right)}\,\frac{\left(\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)\right)^{\frac{n^2+1}{n+1}}}{\left(\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\right)^n}\,2^{\frac{n-1}{n+1}}\,\pi^{\frac{n^2-3n}{2(n+1)}}\,\frac{(n^2-1)^{\frac{n^2-2n-1}{n+1}}(n-1)^{-\frac{n-1}{n+1}}}{n!\,n^{n-2}}.$$

Ce théorème et son lemme sont démontrables assez rapidement dans R^2 et R^3, en utilisant des raisonnements à fort support géométrique.

La démonstration de la généralisation à R^n est par contre assez longue. On obtient beaucoup plus rapidement — à partir du lemme 1 — le résultat général relatif à la loi normale.

THÉORÈME 2. — *Si la loi de probabilité du tirage des points est une loi normale, le comportement asymptotique de* F_N^n *est décrit par*

$$\frac{2^n n^{-\frac{1}{2}} \pi^{\frac{n-1}{2}} (\mathrm{Log}\, N)^{\frac{n-1}{2}}}{E_N^n} \underset{\substack{N \uparrow \infty \\ n \text{ fixé}}}{\longrightarrow} 1.$$

Ce résultat est valable en particulier pour une loi normale sphérique $\left(\text{c'est-à-dire avec une distribution de la forme } \pi^{-(n/2)} e^{-\sum_i x_i^2}\right)$ et nous permet, par rapprochement avec ([3]) d'en déduire le :

THÉORÈME 3. — *La distribution des sommets du polyèdre d'appui d'un nuage de* N *points tirés au hasard dans* R^n, *indépendamment les uns des autres et suivant la même loi de Gauss*

$$(a\pi)^{-\frac{n}{2}} e^{\frac{-\sum x_i^2}{a}} d\vec{x}_i,$$

converge — quand N *tend vers l'infini — vers une distribution de Poisson uniforme sur la sphère de centre l'origine et de rayon* $\sqrt{a \mathrm{Log}\, N}$ *et de densité moyenne finie*

$$d = \frac{(n\pi)^{-\frac{1}{2}} 2^{n-1}}{a^{\frac{n-1}{2}} \pi\left(\frac{n}{2}\right)} \text{ points par unité de surface.}$$

Pour une distribution normale générale, la distribution limite se déduit de celle-ci par une affinité convenable.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) BRADLEY EFRON, *The convex hull of a random set of points*, Rand Corporation Mem. RM-4313-PR, octobre 1964.

([2]) GEFFROY, Publications de l'*I. S. U. P.*, VIII, fasc. 1, 1959.

([3]) GEFFROY, Publications de l'*I. S. U. P.*, X, fasc. 3, 1961.

([4]) RAYNAUD, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 3558.

([5]) RENYI SULANKE, *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete*, 2, Nr. 1, 1963, p. 75.

(*Fondation Suisse, Cité Universitaire, boulevard Jourdan, Paris*, 14e.)

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Sur les schémas d'association et les plans partiellement équilibrés à deux classes.* Note (*) de M. **Guy Heuzé**, transmise par M. Henri Villat.

Les plans partiellement équilibrés (en abrégé PBIBD) les plus utilisés sont les plans à deux classes associées. Nous donnons ici plusieurs résultats concernant les schémas d'association à deux classes et énonçons que sur tout schéma d'association à deux classes il existe au moins deux PBIBD.

Les notations sont celles de [1]. Associons en outre, à $i = 1, 2$ l'indice i^* tel que $\{i, i^*\} = \{1, 2\}$.

THÉORÈME 1. — *Pour que les relations* S_0, S_1, S_2 *déterminent sur un ensemble fini un schéma d'association il faut et il suffit que* (A 1), (A 2), (A 3) *soient vérifiés et qu'il existe des indices* i, j, k, l, h *de* $I \setminus \{0\}$ tels que (1 *a*) *ou* (1 *b*) *soient vrais avec*

$$(1\,a)\quad \begin{cases} \text{Card}\,(S_i(x)) \text{ ne dépend que de } i; \\ x \text{ et } y \text{ étant } i\text{-associés}, \quad \text{Card}\,(S_j(x) \cap S_k(y)) \quad \text{ne dépend que de } i, j, k; \\ x \text{ et } y \text{ étant } i^*\text{-associés}, \quad \text{Card}\,(S_l(x) \cap S_h(y)) \quad \text{ne dépend que de } i, l, h. \end{cases}$$

$$(1\,b)\quad \begin{cases} x \text{ et } y \text{ étant } i\text{-associés}, \quad \text{Card}\,(S_j(x) \cap S_k(y)) \quad \text{et} \quad \text{Card}\,(S_j(x) \cap S_{k^*}(y)) \\ \qquad\qquad \text{ne dépendent que de } i, j, k; \\ x \text{ et } y \text{ étant } i^*\text{-associés}, \quad \text{Card}\,(S_l(x) \cap S_h(y)) \quad \text{ne dépend que de } i, l, h. \end{cases}$$

On sait que dans un schéma d'association à m classes on a les propriétés :

$$p^i_{jk} \quad \text{entier naturel}, \qquad p^i_{jk} = p^i_{kj};$$
$$p^i_{0j} = p^0_{ij} = 0 \quad \text{quand } i \neq j, \qquad p^i_{0i} = 1;$$
$$\sum_{k=0}^{m} p^j_{ik} = p^0_{ii},$$
$$p^0_{ii} p^i_{jk} = p^0_{jj} p^j_{ik}.$$

Dans le cas $m = 2$, on a en outre le

THÉORÈME 2. — *Des paramètres* p^i_{jk} *étant donnés vérifiant les propriétés ci-dessus, si l'on pose* $e_i e_j = \sum_{k=0}^{2} p^k_{ij} e_k$, *alors* $\bigoplus_{i=0}^{2} \mathbf{Z} e_i$ *est une algèbre commutative à élément unité.*

DÉFINITION 1. — *On appelle* (k, r, t)*-schéma un schéma d'association à deux classes tel qu'il existe des entiers strictement positifs* k, r, t, *tels que*

$$P_1 = \begin{pmatrix} k + (r-1)(t-1) - 2 & (k-t)(r-1) \\ (k-t)(r-1) & \frac{k}{t}(k-1)(r-1) - (2k-t-1)(r-1) \end{pmatrix},$$

$$P_2 = \begin{pmatrix} rt & r(k-t-1) \\ r(k-t-1) & \frac{k}{t}(k-1)(r-1) - (k-1)(2r-1) + rt - 1 \end{pmatrix}.$$

THÉORÈME 3. — *Dans un* (k, r, t)*-schéma on a*

$$k \geq t+1, \quad r \geq 2, \quad t \geq 1.$$

THÉORÈME 4. — *Il y a identité entre les* $(t+1, r, t)$*-schémas et les* GD *à deux classes associées.*

DÉFINITION 2. — *Un schéma d'association sur* $E = \mathbf{Z}/(v)$ *est dit cyclique si l'on a, pour tout* $i \in I$ *et tout* $x \in E$,

$$S_i(x) = x + S_i(0).$$

THÉORÈME 5. — *Pour qu'une partie non vide* E_1, *strictement contenue dans* $E^* = E - \{0\}$ *puisse être le sous-ensemble* $S_1(0)$ *d'un schéma cyclique à deux classes il faut et il suffit que soient réalisées les deux conditions :*

(5.1) $$E_1 = -E_1,$$

(5.2) *l'application de* E_1^2 *dans* E *définie par* $(x, y) \rightsquigarrow x - y$ *atteint tout élément de* E_1 *(resp.* $E^* - E_1$*) le même nombre de fois*

THÉORÈME 6. — *Si, dans un schéma cyclique à deux classes, il existe* $S_i(0)$ *tel que l'application* $(x, y) \rightsquigarrow x - y)$ *de* $(S_i(0))^2$ *dans* E *ne touche aucun élément de* $E^* - S_i(0)$ *alors le schéma est un* GD *à deux classes associées.*

Inversement, tout GD *à deux classes associées peut être décrit comme schéma cyclique.*

DÉFINITION 3. — *Un plan partiellement équilibré à* m *classes associées sur un ensemble* E *fini est constitué par la donnée d'une famille de parties distinctes* $B_1, B_2, \ldots, B_b$ *de* E *vérifiant :*

(B 1) Card (B_l) *est indépendant de* l,

et déterminant un schéma d'association à m *classes sur* E *de telle sorte que :*

(B 2) $\sum_{l=1}^{b} \text{Card}\,(\{(x, y)\} \cap B_l^2)$ *ne dépend que de* i, i *étant tel que* $y \in S_i(x)$.

THÉORÈME 7. — *Étant donné un schéma d'association à deux classes sur* E, *il existe au moins deux plans partiellement équilibrés sur* E *admettant pour schéma d'association le schéma donné.*

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) G. HEUZÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5349.

(27, *Grande-Rue, Domfront, Orne.*)

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante avec débit d'apport : influence de la hauteur de chute (turbine et régulateur) et de la perte de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Méthode graphique pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'un débit d'apport et d'un récepteur constitué par une turbine munie d'un régulateur.

Nous supposons d'une part le seuil déversant horizontal, de cote $A_* = aZ_*$ au-dessus du niveau statique et de longueur pratiquement infinie et d'autre part que le débit absorbé par le récepteur en régime permanent sous la charge H_0 est $Q_0 = FV_0 = FU_0 = fW_0$ compte tenu d'un débit d'apport Q_a.

L'influence de la hauteur de chute sur le débit de la turbine se traduit par la relation suivante entre grandeurs relatives :

$$u = 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2, \qquad \text{avec} \quad h_0 = \frac{H_0}{Z_*}, \qquad v_a = w_a = \frac{Q_a}{Q_0}.$$

Dans ces conditions on a

$$\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} = -\frac{1}{2\pi h_0}\frac{dz}{dt'} = -\frac{1}{2\pi h_0}\frac{dZ}{dt}\frac{T}{Z_*} = -\frac{V}{V_0 h_0} = -\frac{v}{h_0},$$

et les équations générales s'écrivent, quant la turbine débite,

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z \pm p = 0,$$

$$w = v - v_a + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2, \qquad p = p_0 w^2 = p_0\left[v - v_a + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a^2)\right]^2.$$

1. A l'instant initial le débit de la turbine est nul et le déversement s'achève.

On a, w étant négatif,

$$v\frac{dv}{dz} + z - p = 0,$$

$$w = v - v_a, \qquad p = p_0 w^2 = p_0(v - v_a)^2,$$

avec les conditions initiales,

$$z = a, \qquad w = -v_a, \qquad v = 0, \qquad p = p_0 v_a^2, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty.$$

La courbe part du point A_0 $(a, 0)$ de l'axe Oz avec une tangente verticale et un rayon de courbure $\rho_0 = |z - p| = |a - p_0 v_a{}^2|$.

On trace sur le graphique les paraboles P et — P d'équations :

$$z = \pm p_0(v - v_a)^2.$$

a'_0 centre de courbure en A_0 est le point où P coupe l'axe Oz (*fig.* 1). La normale MN en un point quelconque M s'obtient en rappelant horizon-

talement M sur la parabole P puis, verticalement, le point obtenu sur l'axe Oz en N.

On construit la courbe (z, v) de proche en proche jusqu'au point $A_1(z_1, v_1)$, où elle perce P et où la tangente est horizontale puisqu'on a

$$z = p_1, \qquad \left(\frac{dv}{dz}\right)_1 = 0.$$

Les valeurs absolues de v et w sont maximales à l'instant t, correspondant à l'instant où se produit l'ouverture des turbines.

Fig. 1.

2. Les équations deviennent :

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z - p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{-\dfrac{v}{h_0} + z - p}{v},$$

$$w = v - v_a + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2, \qquad p = p_0 w^2 = p_0\left[v - v_a + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2\right]^2.$$

Le point de fonctionnement (*fig.* 1) saute de $A_1(z_1, v_1)$ en A'_1 de coordonnées :

$$z'_1 = z_1 \qquad v'_1 = v_1 - 1 + \frac{z_1}{h_0} + \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2.$$

En ce point A'_1 la tangente de pente $1/h_0$ est parallèle à la droite Δ d'équation :

$$v = v' - 1 + \frac{z}{h_0} + \frac{p_0}{h_0}(1 - v_a)^2,$$

la normale étant elle-même parallèle à la droite Δ' d'équation

$$v = -h_0 z.$$

Le rayon de courbure en A'_1 a pour valeur :

$$\rho'_1 = \frac{|v'_1|}{h_0^3}[1 + h_0^2]^{\frac{3}{2}}.$$

La normale MN en un point M situé à gauche de A'_1, avec $w < 0$, se construit de la façon suivante (*fig.* 2) :

— Sur un calque, on trace deux axes rectangulaires $z'O'v'$ et les paraboles P' et — P' d'équations :

$$z' = \pm p_0 v'^2;$$

— On rappelle verticalement M en m sur Δ; on a $\overline{mM} = w$;

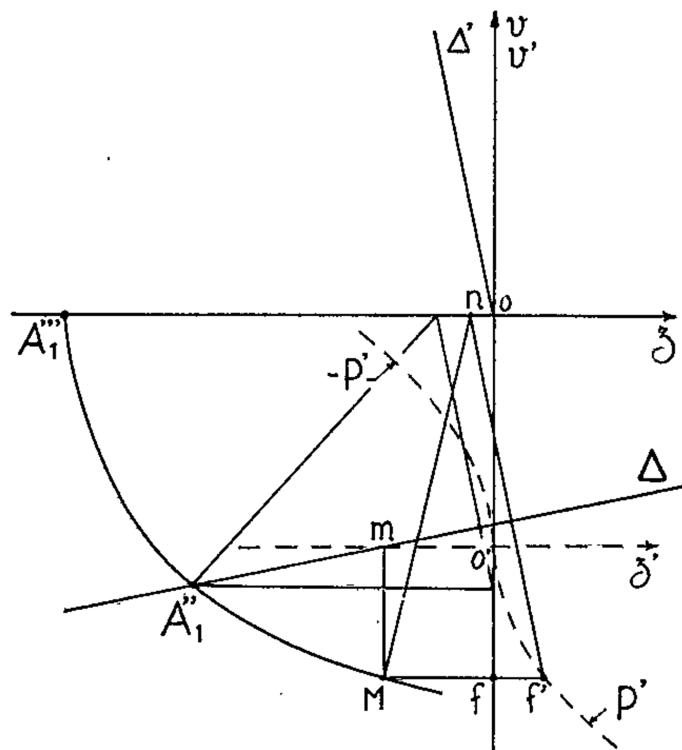


Fig. 2.

— On superpose le calque au graphique et $O'v'$ à Ov de telle sorte que l'axe $O'z'$ passe par m;

— L'horizontale de M coupe Ov en f, P' en f' et l'on a $ff' = p$;

— Par f' on mène $f'n$ parallèle à Δ' jusqu'à son intersection n avec Oz;

— La normale en M est la droite Mn.

En A'', où la courbe (z, v) coupe la droite Δ (*fig.* 2) on a $w = 0$.

L'équation des forces vives devient, au-delà de A'' :

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z + p = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz} = -\frac{-\dfrac{v}{h_0} + z + p}{v}.$$

La construction de la normale en M utilise alors la parabole P' du calque et la longueur $ff' = p$ est portée à gauche de f.

La courbe (z, v) coupe l'axe Oz en A'''_1 avec une tangente verticale.

Le maximum de w correspond à l'instant t_2 où l'on a

$$\frac{dw}{dz}=0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz}-\frac{1}{h_0}=0.$$

Au point $A_2(z_2, v_2)$ correspondant, la tangente est parallèle à Δ.

3. A l'instant t_2 on ferme instantanément la turbine et les équations deviennent :

$$v\frac{dv}{dz}+z+p=0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p}{v},$$

$$w=v-v_a, \qquad p=p_0 w^2=p_0(v-v_a)^2.$$

Fig. 3.

Le point de fonctionnement saute en A'_2 de coordonnées

$$z'_2=z_2, \qquad v'_2=v_2+1-\frac{z_2}{h_0}-\frac{p_0}{h_0}(1-v_a)^2.$$

En A'_2 on a

$$z'_2=-p_2,$$

de telle sorte que ce point se trouve sur la parabole $-$P (*fig.* 3 et 4).

On a en ce point :

$$\left(\frac{dv}{dz}\right)'_2=0, \qquad \rho'_2=|v'_2|.$$

En A'_2 la tangente est horizontale et le centre de courbure se confond avec la projection a'_2 de A'_2 sur l'axe Oz.

La fin de la courbe (z, v) est obtenue à l'aide de la parabole des normales $-$P et aboutit au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant t_3, où le plan d'eau atteint le seuil du déversoir.

Le débit qui débouche du canal d'amenée à cet instant t_3 a pour valeur

$$Q_3=fW_3=v_3Q_0.$$

4. Le débit Q_3 étant connu, le volume déversé est entièrement déterminé par les résultats que nous avons mis en évidence dans un travail antérieur ([1]).

Fig. 4.

En pratique le problème qui nous intéresse ne se pose que si l'on a

$$Q_a < Q_r, \quad \text{avec} \quad Q_r = Q_0 \sqrt{\frac{A}{P_0}}.$$

Cette condition étant supposée remplie, la durée totale de déversement θ et le volume total déversé Ω_d sont donnés par les formules suivantes :

$$\theta = \frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{Q_3}{Q_r} + \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a} \right],$$

$$\Omega_d = \frac{f LW_0^2}{2gP_0} \operatorname{Log} \left[\frac{(Q_r^2 + Q_3^2)(Q_r^2 - Q_a'^2)}{Q_r^4} \right] + Q_a \theta.$$

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Translation d'un écran vertical mince dans un milieu pulvérulent, plan, limité par une horizontale. Différents schémas de la déformation du sol.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Louis-Marie Boucraut**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans le cadre de nos recherches sur la détermination des pressions du sol sur des murs continus soumis à un système de sollicitations quelconques [*cf.* (1)], nous avons étudié expérimentalement la translation d'un écran vertical mince CE situé dans un empilage de rouleaux de longueur L (*fig.* 1). Ce dispositif, dû à M. Schneebeli [*cf.* (2)], constitue un modèle analogique pour des problèmes plans dans les sols sans cohésion, de caractéristiques mécaniques ci-après : Φ, angle de frottement intérieur; γ (g/cm^3), poids volumique.

1. *Notations.* — L'écran a une hauteur h. L'arête supérieure C se trouve à une distance variable D de la surface horizontale du massif plan, non chargé (*fig.* 1).

Par l'intermédiaire d'un dispositif simple, qui astreint l'écran à rester vertical dans son mouvement de translation, nous lui appliquons une force F à une cote inférieure de x à celle de C (*fig.* 1).

2. *Définitions des grandeurs adimensionnelles.* — De nombreuses expériences de translation d'écrans de hauteurs différentes (variant de $h = 15$ à 75 cm) conduisent à choisir comme longueur de référence la hauteur h de l'écran.

Nous introduisons donc les paramètres adimensionnels ci-après :

— un coefficient de profondeur λ, défini par $\lambda = D/h$;

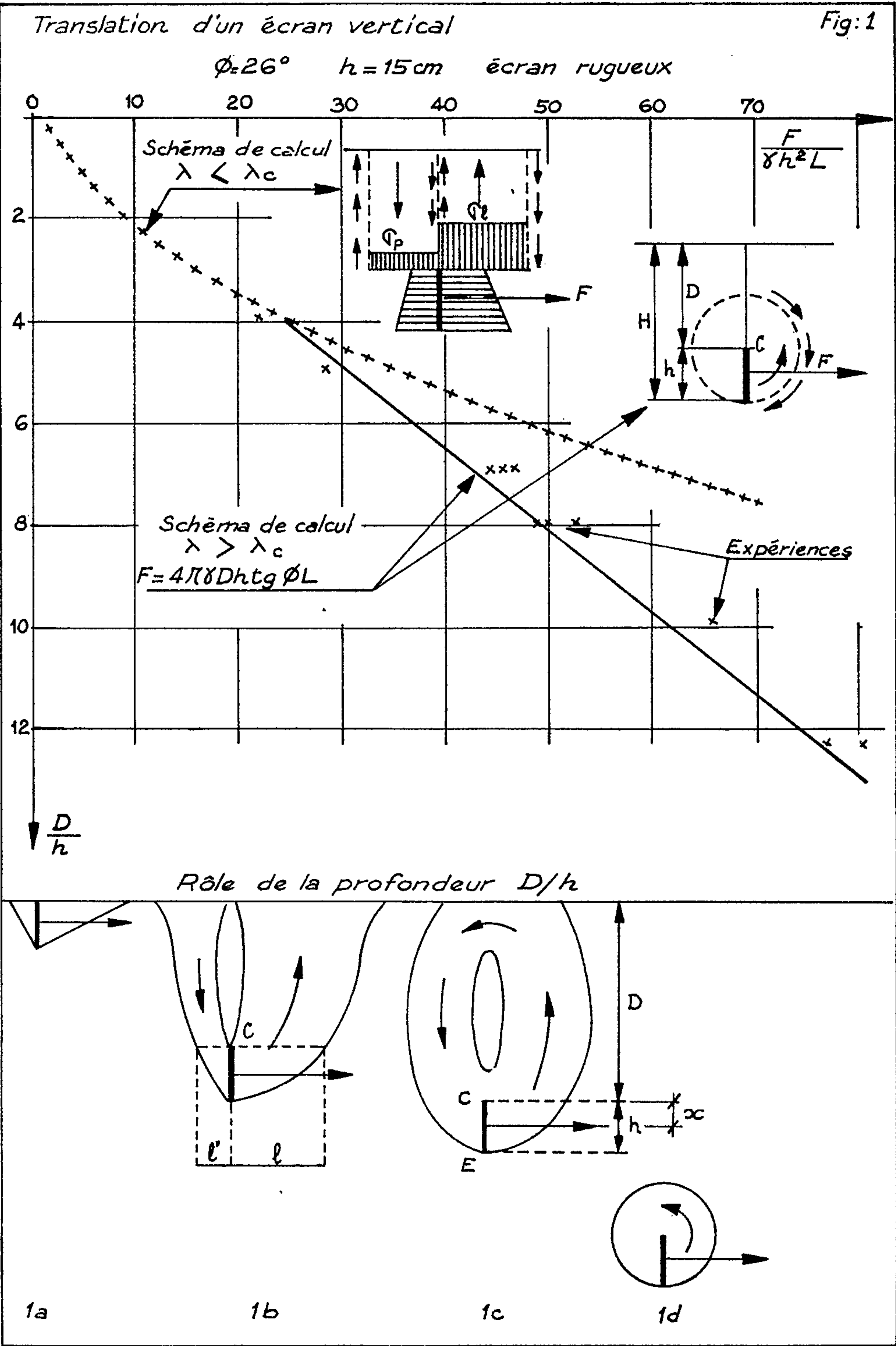
— les paramètres x/h, $F/\gamma h^2 L$, caractérisant la position et l'intensité maximale de la force F.

3. *Propriétés cinématiques.* — Des photographies prises en pose révèlent l'existence de schémas de déformation du sol différents selon la valeur de λ (*fig.* 1).

Nous donnons ci-après l'analyse de ces essais qui mettent en évidence des schémas de rupture d'équilibre limite nouveaux par rapport aux travaux antérieurs [*cf.* (3), (4), (5), (6), (9)]. En effet, à notre connaissance, les auteurs cités n'ont pas considéré l'évolution des figures de rupture en fonction de λ. Nous mettons en évidence cette transformation et nous définissons une profondeur critique $\lambda = \lambda_c$, fonction des caractéristiques mécaniques du sol.

A faible profondeur ($\lambda < 1$), nous observons des zones en mouvement (*fig.* 1 *a*) qui correspondent au calcul usuel des dièdres en plasticité parfaite avec une singularité de Prandtl au point C [*cf.* (7), (8), (9)].

Dès que λ croît ($1 \leq \lambda \leq \lambda_c$), les zones en mouvement situées au-dessus de C se redressent verticalement; ce type de schéma cinématique (*fig.* 1 *b* et 1 *c*) se modifie lentement jusqu'à une certaine valeur du coefficient de


Translation d'un écran vertical
Fig: 1
Ø=26° h = 15 cm écran rugueux
0 10 20 30 40 50 60 70
F / γh²L
Schéma de calcul
λ < λc
D
H
h
C
F
2
4
6
8
10
12
D / h
Schéma de calcul
λ > λc
F = 4πγDh tg Ø L
Expériences
Rôle de la profondeur D/h
C
l' l
D
C
E
h
x
1a 1b 1c 1d

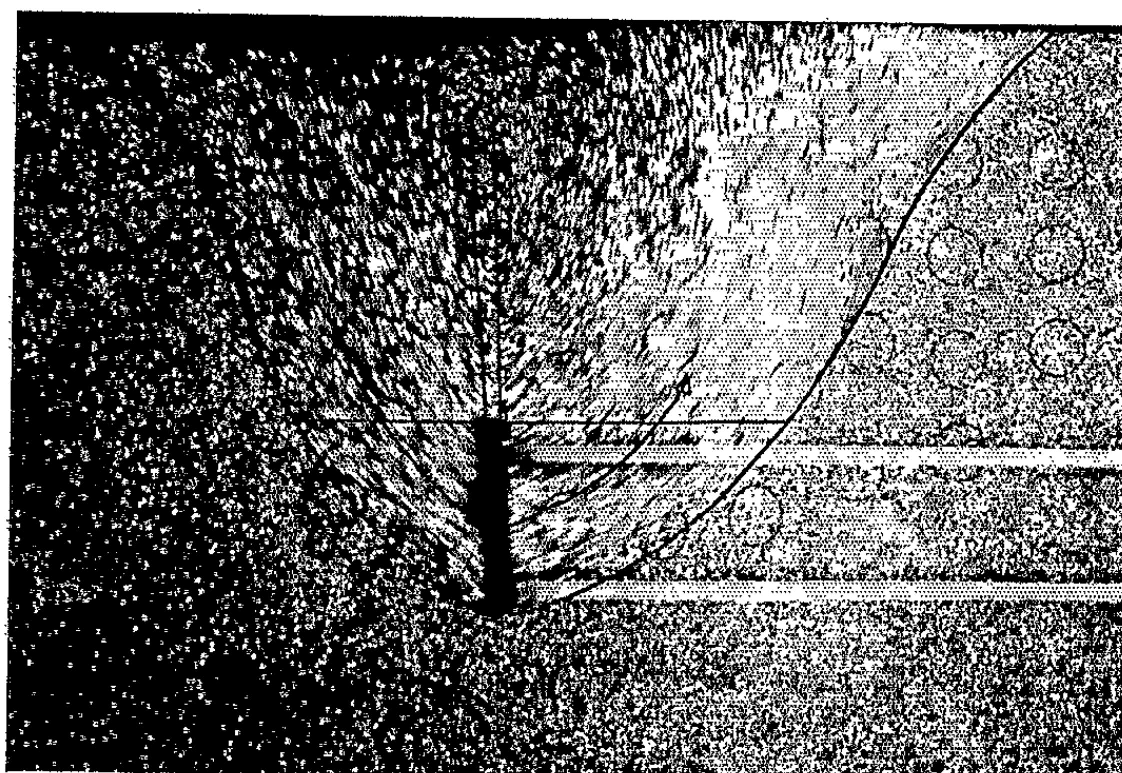


Photo I.
($\lambda = 2,0$)

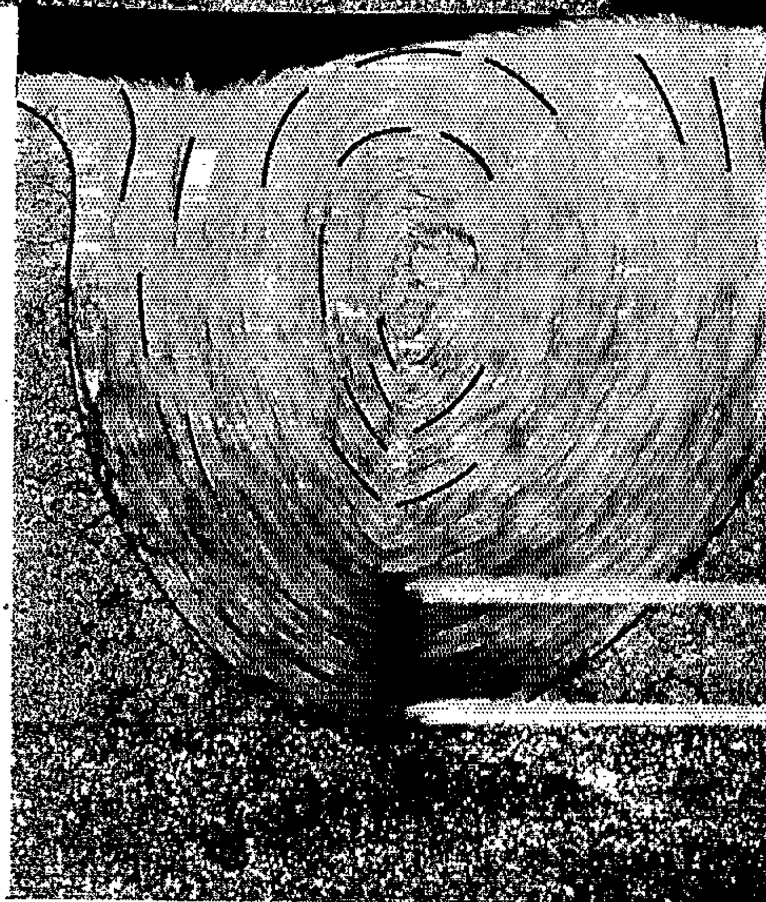


Photo 2.
($\lambda = 3,0$)

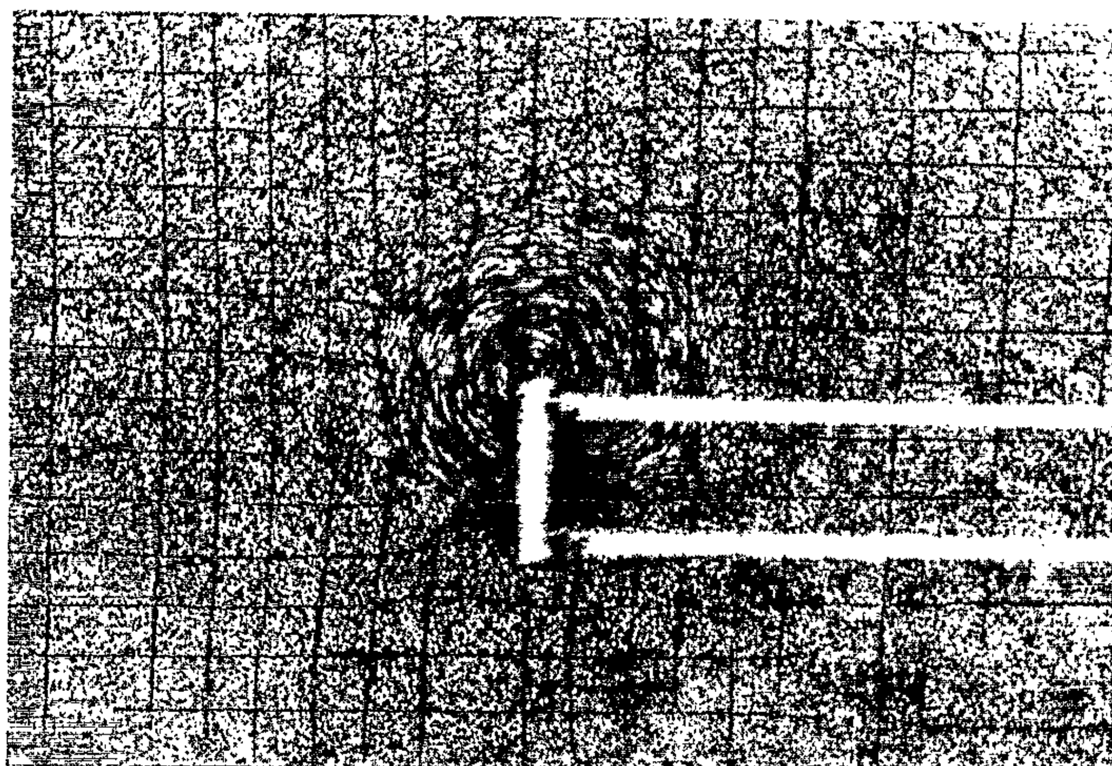


Photo 3. — ($\lambda = 12,39$).

profondeur que nous nommerons critique ($\lambda = \lambda_c$) où les grandes déformations n'atteignent plus la surface libre.

Le calcul peut se faire comme précédemment avec un dièdre de sommet C (*fig.* 1), mais avec une surcharge sur la face horizontale égale au poids de la colonne de sol, plus le frottement sur les faces verticales de cette colonne, comme nous l'avons effectué précédemment pour les fondations [*cf.* ([9])].

Pour $\lambda > \lambda_c$ (*fig.* 1 *d*), on observe au sein du massif — sans perturbation importante de la surface — un mouvement circulaire du sol allant de l'avant de l'écran vers l'arrière. La valeur de F peut s'obtenir en calculant le couple nécessaire à la rotation de la zone circulaire, selon la méthode que nous avons indiquée précédemment [([9]), ([10])].

Ces différentes figures de rupture décrites constituent diverses phases d'un même phénomène qui évolue continûment quand la profondeur croît.

Nous avons retrouvé des résultats analogues dans les problèmes d'arrachement de plaque disposée horizontalement à une profondeur quelconque et soumise à un effort vertical.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) L. M. BOUGRAUT, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, octobre 1964.

([2]) G. SCHNEEBELI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 125.

([3]) HUECKEL, *Zdolnose Kotwiaca sztywnych elementow poziomych zanurzonich w luznym grunde* (*Archiwum Hydrotech.*, 3, 1963).

([4]) J. KWASNIEWSKI et J. SULIKOWSKA, *Proceedings of the Seminar on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, Lodz, June 1964.

([5]) BUCHHOLZ, *Berechnung von ankerplatten und wënden* (*Die Bauingenieur*, n° 16, 1935, p. 227).

([6]) J. VERDEYEN et J. NUYENS, *Symposium de Rhéologie et Mécanique des sols*, Grenoble, avril 1964 (sous presse).

([7]) V. V. SOKOLOVSKY, *Statics of soil media*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960 (édition originale, Moscou, 1942).

([8]) J. KRAVTCHENKO, *Cours de Mathématiques appliquées à la Mécanique des sols*, Grenoble.

([9]) J. BIAREZ, *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques des sols et des matériaux pulvérulents* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble, 1961).

([10]) J. BIAREZ et J. F. CAPELLE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 795 et 937.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
Université de Grenoble,
44, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'importance des effets de diffusion dans la couronne solaire.* Note (*) de M. **Philippe Delache**, présentée par M. André Lallemand.

Le but de ce travail est la recherche de la distribution stationnaire des différents ions d'un élément lourd dans la couronne solaire. Nous supposerons que la densité électronique Ne(z) et la température électronique Te(z) sont connues en tout point d'abscisse z (z étant la hauteur au-dessus de la chromosphère).

Suivant Seaton (1) nous admettrons que l'ionisation est due aux collisions avec les électrons, et la recombinaison à la capture radiative, de sorte que le taux d'ionisation de l'élément X, k fois ionisé est $\mathrm{Ne}\,\mathrm{N}_k q_k$, et le taux de recombinaison de l'élément $k+1$ fois ionisé est $\mathrm{Ne}\,\mathrm{N}_{k+1}\alpha_k$. $\mathrm{N}_k(z)$ désigne la densité de l'ion X^{+k} (en nombre de particules par centimètre cube), $q_k(z)$ et $\alpha_k(z)$ les coefficients d'ionisation et de recombinaison de Seaton (1). Soit $\boldsymbol{\varphi}_k(z)$ le flux et $\mathbf{v}_k(z)$ la vitesse moyenne des ions X^{+k} au niveau z. On a

$$(1)\qquad \boldsymbol{\varphi}_k(z) = \mathbf{v}_k(z)\,\mathrm{N}_k(z).$$

La variation de la densité $\mathrm{N}_k(z)$ au cours du temps est alors donnée par

$$(2)\qquad \frac{\partial \mathrm{N}_k}{\partial t} = \mathrm{Ne}\,[\alpha_k \mathrm{N}_{k+1} - (\alpha_{k-1} + q_k)\,\mathrm{N}_k + q_{k-1}\mathrm{N}_{k-1}] - \mathrm{div}\,\boldsymbol{\varphi}_k,$$

pour k allant de o à n, avec la convention : $\alpha_{-1} = q_{-1} = \alpha_n = q_n = 0$.

Parmi les phénomènes qui peuvent assurer des flux $\boldsymbol{\varphi}_k$ permanents non nuls, nous considérerons le vent solaire déjà suggéré par Neupert (2), la diffusion ordinaire, due au gradient de concentration, le triage gravitationnel et la diffusion thermique, due au gradient de température. La formulation de ces trois derniers effets dans le cas d'un plasma à trois constituants est due à Chapman (3) et de façon plus rigoureuse à Burgers (4).

Avec les notations adoptées, et en utilisant les formules de ces auteurs, on obtient en résumé :

$$(3)\qquad \mathbf{v}_k = \mathbf{V} - \mathrm{D}_k[\mathbf{grad}\,(\log \mathrm{N}_k) + \beta_k\,\mathbf{grad}\,(\log \mathrm{Te}) + \gamma_k\,\mathbf{grad}\,(\log \mathrm{Ne})]\quad (k = 0, \ldots, n),$$

où D_k est le coefficient de diffusion donné par Chapman et Cowling (5), β_k et γ_k des coefficients sans dimension et $\mathbf{V}(z)$ le vent solaire. Notons que β_k peut être très grand en valeur absolue pour des atomes très ionisés et qu'il est négatif (diffusion vers les régions chaudes). Éliminant les $\boldsymbol{\varphi}_k$ des équations (2) grâce à (1), on obtient à l'équilibre :

$$(4)\qquad \mathrm{Ne}[\alpha_k \mathrm{N}_{k+1} - (\alpha_{k-1} + q_k)\,\mathrm{N}_k + q_{k-1}\mathrm{N}_{k-1}] = \mathrm{div}\,(\mathbf{v}_k \mathrm{N}_k)\qquad (k = 0, \ldots, n).$$

Les équations (3) et (4) forment le système d'équations différentielles du premier ordre que nous allons étudier.

Problème de l'abondance totale. — Lorsqu'on néglige les flux, on est amené à résoudre le système (4) avec des seconds membres nuls. Or ce système est linéaire et homogène, et son déterminant est nul, c'est-à-dire qu'il faut une équation supplémentaire pour le résoudre de façon unique. On impose généralement l'abondance totale de l'élément :

$$A(z) = \sum_{k=0}^{n} N_k(z)/Ne(z), \tag{5}$$

et jusqu'ici on a posé $A(z) = Cte$ sans véritablement le justifier.

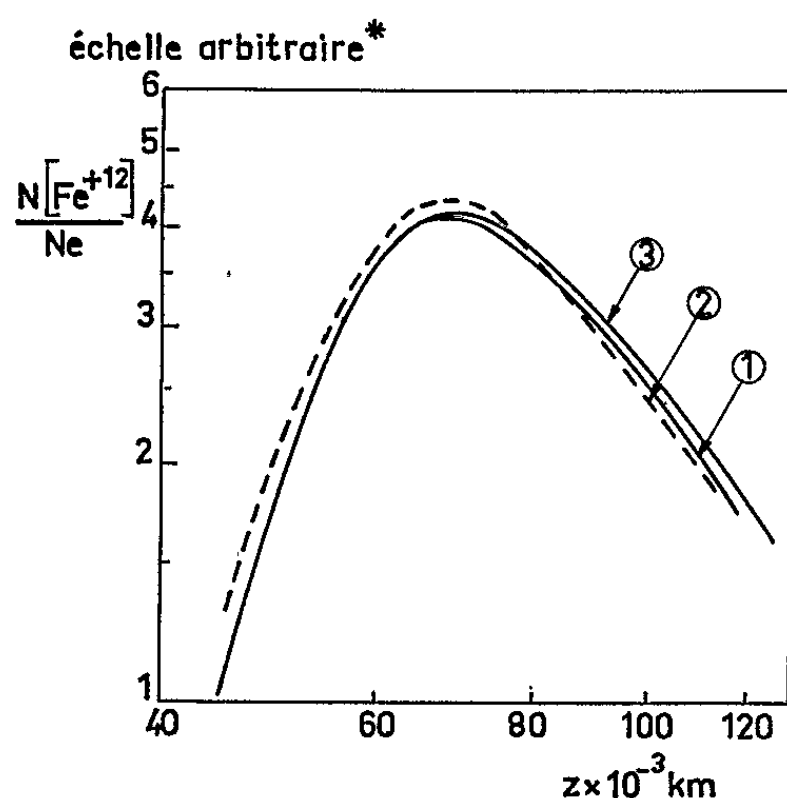


Fig. 1.

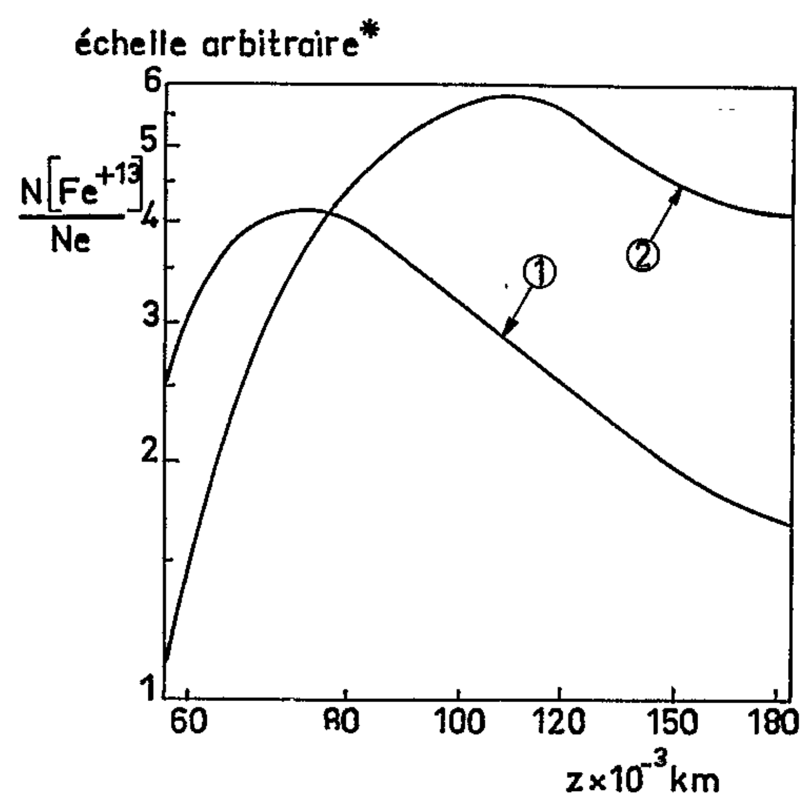


Fig. 2.

Fig. 1. — Convergence de la méthode ([12]).

1. A l'instant $t = 5\,200$ s, en partant de $N[Fe^{+k}]/Ne$ indépendant de k et de z à $t = 0$. 2. Au même instant, mais en partant de $N[Fe^{+k}]/Ne = 0$ pour $k \neq 12$, constant pour $k = 12$. — 3. A l'instant $t = 11\,000$ s dans les deux cas précédents. Dans tous les cas, $V = 4{,}5$ km/s pour $Ne = 2.10^8\,cm^{-3}$.

Fig. 2. — Influence de la diffusion ([12]).

État stationnaire, avec $V = 2{,}25$ km/s pour $Ne = 2.10^8\,cm^{-3}$.

1. Si l'on néglige les effets de diffusion. — 2. Si l'on en tient compte.

En revanche, si l'on tient compte des seconds membres, la variation d'abondance est déterminée; dans le cas du vent solaire simple, la compatibilité du système (4) impose $\operatorname{div}\left(\mathbf{V}\sum_{k=0}^{n} N_k\right) = 0$, ce qui, comparé à l'équation de conservation $\operatorname{div}(\mathbf{V}Ne) = 0$, permet de *déduire* que $A(z)$ est constant. On voit qu'une étude complète du système des équations (3) et (4) est susceptible d'éclairer le problème de l'abondance des éléments lourds dans la couronne, posé par Pottasch ([6]).

Méthode de résolution. — La méthode adoptée est basée sur les remarques suivantes :

a. Le détail des conditions aux limites est sans importance pour la répartition d'équilibre que nous recherchons : seul compte le flux total de l'élé-

ment X injecté à la base de la couronne et non les flux partiels de chacun des ions, du moins assez loin de ce niveau de base.

b. Nous disposons d'une intégrale première du système (physiquement évidente) : si $\varphi = \sum_{k=0}^{n} \varphi_k$ est le flux total de l'élément X, on déduit des équations (4) :

$$\text{div}\,\varphi = 0. \tag{6}$$

φ (resp. $r^2\varphi$) est constant dans une atmosphère à symétrie « plan-parallèle » (resp. sphérique).

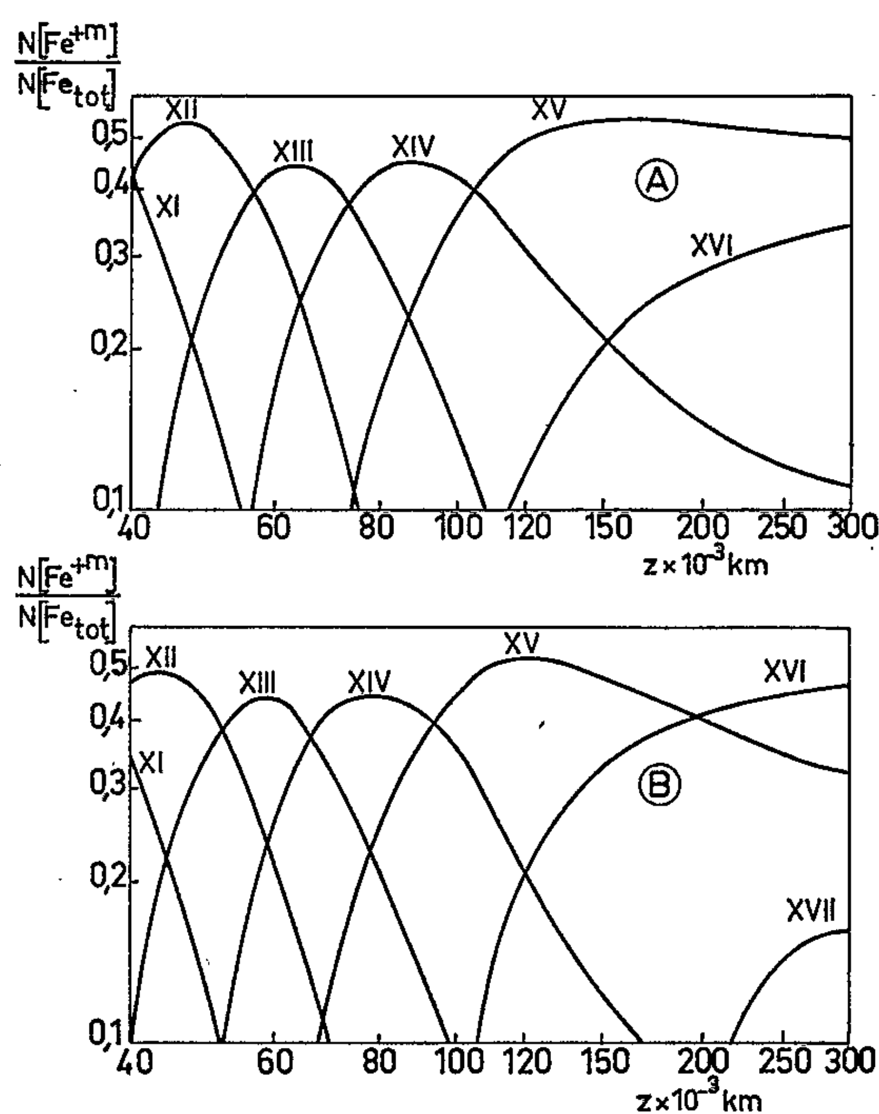


Fig. 3.

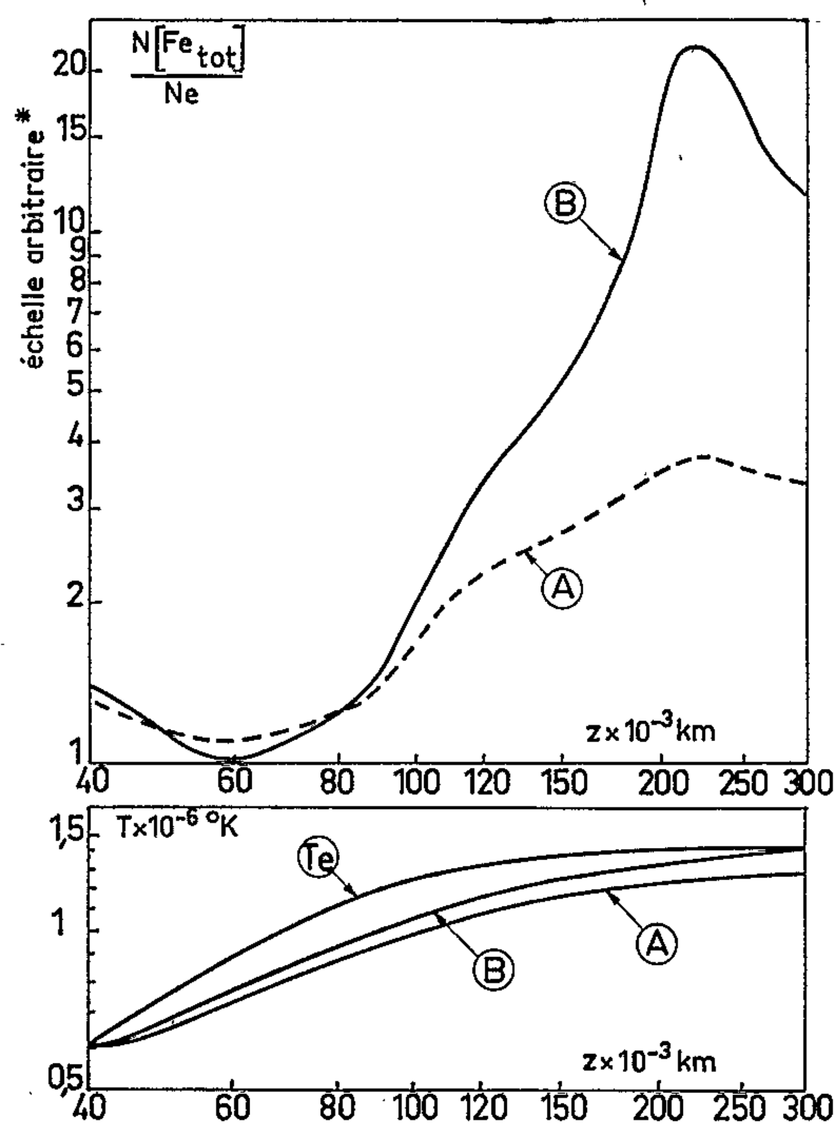


Fig. 4 et 5.

Fig. 3. — Répartition à l'état stationnaire.

A. V = 2,25 km/s } pour Ne = 2.10^8 cm^{-3}.
B. V = 0,85 km/s }

Fig. 4. — Variation de l'abondance totale ([12]).

A. V = 2,25 km/s } pour Ne = 2.10^8 cm^{-3}.
B. V = 0,85 km/s }

Fig. 5. — Température électronique et température « apparente ».

A. V = 2,25 km/s } pour Ne = 2.10^8 cm^{-3}.
B. V = 0,85 km/s }

c. Si l'on conserve le facteur $\partial N_k/\partial t$ dans les équations (1), on obtient la description de l'évolution des phénomènes avec le temps.

Nous avons alors pris le temps comme variable d'intégration, choisi des conditions initiales arbitraires, et imposé tout au long de l' « évolution » la condition (6). Les calculs ont été faits sur ordinateur I. B. M. La figure 1

montre qu'en quelques heures l'équilibre est atteint, et qu'il est bien indépendant des conditions initiales.

Résultats. — Pour l'illustration des effets de diffusion, nous avons choisi le modèle déduit par Pottasch ([7]) de l'équilibre hydrostatique, entre les altitudes 40 000 et 300 000 km, et l'atome de fer en se limitant aux ions allant de Fe IX à Fe XVII.

La figure 2 montre, dans un cas particulier, l'importance des phénomènes de diffusion.

Les figures 3, 4 et 5 montrent, pour deux valeurs de la vitesse du vent solaire, les répartitions à l'état stationnaire, la variation d'abondance, la température électronique et la température « apparente », telle qu'on la déduirait du rapport des abondances des deux ions les plus abondants en supposant l'équilibre local. On remarque qu'un vent correspondant environ à celui que suggère Parker ([8]) (0,7 km/s pour $N_e = 2.10^8 \text{cm}^{-3}$) rend assez bien compte de la variation d'abondance indiquée par Pottasch (multiplication par un facteur 20 pour le fer).

Conclusion. — Nous espérons avoir montré l'importance des phénomènes de diffusion, couplés aux équilibres d'ionisation. En dehors des effets déjà mentionnés (variation de l'abondance, température apparente inférieure à la température locale), on peut s'attendre à une modification de la conductibilité thermique du milieu, due aux mouvements des ions à des vitesses différentes de la vitesse moyenne et à la variation de leur enthalpie au moment des ionisations ou des recombinaisons. On peut trouver, dans l'Ouvrage de de Groot et Mazur ([9]), une description thermodynamique d'effets analogues dans les liquides. De plus, on peut s'attendre que la température des ions soit réellement plus basse que la température électronique (retard à l'équilibre thermique), et les énergies d'ionisation peuvent s'en trouver altérées ([10]). Enfin, il faut inclure les phénomènes de recombinaison diélectronique dans le calcul des α_k([11]).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) M. J. Seaton, *Planet. Space Sci.*, 12, 1964, p. 55.
([2]) W. N. Neupert, *Space Research*, n° 4, éd. P. Muller, North Holland Publ. Co., 1964, p. 730.
([3]) S. Chapman, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 353.
([4]) J. M. Burgers, *in Plasma Dynamics*, éd. F. H. Clauser, Addison Wesley Publ. Co., 1964, p. 160-174.
([5]) S. Chapman et T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 2e éd., Cambridge University Press, 1960, p. 177.
([6]) S. R. Pottasch, *M.N.R.A.S.*, 128, 1964, p. 73.
([7]) S. R. Pottasch, *Appl. J.*, 131, 1960, p. 68.
([8]) E. N. Parker, *Planet. Space Sci.*, 12, 1964, p. 68.
([9]) S. R. de Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, North Holland Publ. Co. 1963.
([10]) G. Ecker et W. Kröll, *Phys. Fluids*, 5, 1965, p. 354.
([11]) A. Burgess, *Appl. J.*, 139, 1964, p. 776.
([12]) L'échelle des ordonnées étant logarithmique, les courbes sont définies à une translation près, parallèlement à l'axe des ordonnées.

(*Observatoire de Paris-Meudon, Seine-et-Oise.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la variabilité de la radiosource* CTA 102. Note (*) de M. **André Boischot**, présentée par M. André Lallemand.

Des observations de la radiosource CTA 102 sur 1430 MHz, effectuées à l'aide du radiotélescope de Nançay, ne montrent aucune variation significative de la densité de flux de la radiosource durant les premiers mois de 1962.

L'annonce par l'astronome russe Sholomitskii [1] de la découverte de variations périodiques de l'intensité de la radiosource CTA 102 nous a conduit à revoir certains enregistrements de cette source obtenus à Nançay en 1962. De février à juin 1962, la radiosource a été observée régulièrement à l'aide de la première tranche du grand radiotélescope de Nançay [2]. Cet instrument possédait une surface de 1500 m^2, et un rendement de 60 % sur la fréquence de 1430 MHz ce qui le classait, à l'époque, parmi les plus puissants. Il permettait d'observer aisément le passage des sources de densité de flux supérieure à 3.10^{-26} W.m^{-2}.Hz^{-1}.

La radiosource CTA 102 a une densité de flux de $7{,}0.10^{-26}$ W.m^{-2}.Hz^{-1}. sur cette fréquence [3], et elle était utilisée comme étalon secondaire pour l'étude des variations de la planète Jupiter, dont l'intensité moyenne est comparable [4].

Les étalons primaires, radiosources de forte intensité (*Tau A*, *Vir A* et *Hyd A*) ont permis de vérifier que le gain de l'ensemble antenne et récepteur était stable d'un jour à l'autre à mieux de 5 % près.

La figure donne les valeurs des densités de flux pour tous les jours où la source a été observée. Les observations sont réparties sur plus de quatre mois. La dispersion des mesures est supérieure au chiffre de 5 % cité précédemment, ceci étant dû au faible rapport signal/bruit donné par la source, et aux instabilités du récepteur.

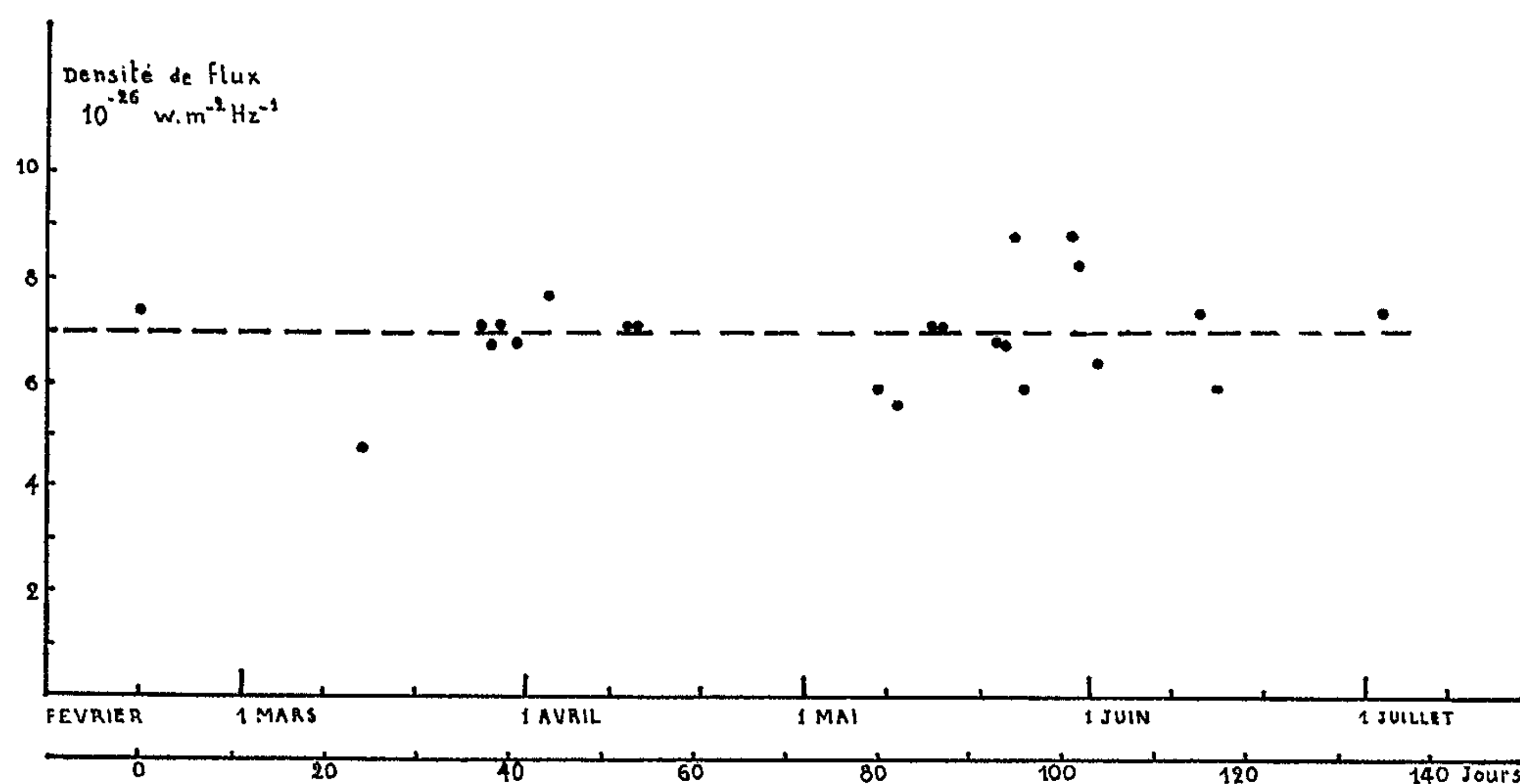
Cependant aucune variation significative de l'intensité moyenne n'est apparente sur la figure. Si variation il y a, elle a sûrement été inférieure à 15 % pendant la période considérée, donc beaucoup plus petite que celle trouvée par Sholomitskii : 25 % avec une période voisine de 100 jours. Deux explications peuvent être avancées pour rendre compte de cette différence :

— La période à laquelle nos observations ont été faites est assez éloignée de celle des observations de Sholomitskii (1964-1965). Il se peut que les variations de CTA 102 ne soient pas parfaitement périodiques, mais aient été beaucoup plus intenses en 1965 qu'en 1962.

— La fréquence à laquelle sont faites nos observations diffère de celle de Sholomitskii (940 MHz). Cette différence n'est pas très grande, et il semble difficile d'admettre un effet de cette origine, surtout si l'on admet

que l'émission de CTA 102 est due au rayonnement synchrotron, qui a un spectre dont la pente est toujours faible. Des observations simultanées de CTA 102 sur plusieurs fréquences seraient cependant utiles pour préciser ce point.

Il est à noter que des variations d'intensité ont été trouvées dans le domaine visible pour quelques radiosources quasi stellaires. CTA 102 a été récemment identifié à un objet semblable, dont le spectre est déplacé



Valeurs de la densité de flux de la radiosource CTA 102
du 20 février au 3 juillet 1962.

de $z = 1,037$ [(5), (6), (7)]. Il est cependant beaucoup plus difficile d'expliquer une variation de l'intensité du rayonnement radioélectrique. En effet, si celui-ci est dû à l'effet synchrotron d'électrons relativistes dans le champ magnétique de la galaxie, il faut admettre que ces électrons puissent perdre une partie notable de leur énergie en l'espace de quelques mois, ce qui semble impossible, à moins d'admettre des densités extrêmement élevées pour le gaz interstellaire dans la source CTA 102.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) G. B. Sholomitskii, *Inform. Bull. on Var. Stars*, Comm. 27 of the I. A. U., n° 83, 1965.
(2) A. Boischot, M. Ginat et M. Parise, *Notes et Informations*, XXI, *Radioastronomie*, n° 3, 1964.
(3) A. Boischot, M. Ginat et I. Kazès, *Ann. astrophys.*, 28, 1965, p. 84.
(4) A. Boischot, M. Ginat et I. Kazès, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 385.
(5) A. Sandage et J. D. Wyndham, *Ap. J.*, 141, 1965, p. 328.
(6) P. Véron, *Ap. J.*, 141, 1965, p. 332.
(7) M. Schmidt, *Ap. J.*, 141, 1965, p. 1295.

(*Observatoire de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Galaxies de compacité extrême.*
Note (*) de M. **Fritz Zwicky**, présentée par M. André Lallemand.

Pour comprendre l'évolution et la distribution de la matière dans l'Univers, il est essentiel de connaître le caractère des objets cosmiques les plus compacts et d'établir leur situation dans l'espace par l'observation. En fait, tant que l'énergie cinétique moyenne par gramme de matière est de beaucoup inférieure à C^2, des corps limités ont tendance à se former, dont la masse effective m_{eff} tend vers zéro.

$$(1)\qquad m_{\text{eff}} = \frac{m_0 - \alpha E_p}{c^2} \to 0,$$

m_0 est la masse au repos du corps quand ses particules constitutives sont infiniment dispersées, E_p est la différence d'énergie potentielle entre l'état dispersé et l'état compact du corps considéré, et α est un nombre sans dimension $\alpha \leqq 0,5$. Sans tenir compte des corrections de relativité, qui sont faibles comme je l'ai montré ([1]), pour une sphère de densité uniforme ρ, de rayon R et de masse au repos dispersée m_0, la différence d'énergie potentielle caractéristique est donnée par

$$(2)\qquad E_p = \frac{3 G m_0^2}{5 R},$$

où G est la constante de la gravitation. Si, par contraction du corps, l'énergie cinétique des particules constitutives seule s'accroît, sans modification d'autre type d'énergie, nous avons $\alpha = 0,5$. Dans ce cas la masse dispersée et la densité du corps à l'issue du collapsus sont données par

$$(3)\qquad m_{0_1} = \frac{10 R c^2}{3 G} \sim R,$$

$$(4)\qquad \rho_{0_1} = \frac{5 c^2}{2 \pi G R^2} \sim R^{-2},$$

les corrections de relativité étant omises, comme nous l'avons dit.

Donc, tant qu'il n'y a pas de limitations soit sur le rayon R soit sur la densité ρ_0, nous pouvons concentrer la matière dans une sphère de rayon R à une densité assez élevée pour produire un corps remplissant la condition (1). Il est essentiel, d'ailleurs, que les particules élémentaires de matière ne soient pas inertes et réagissent entre elles de diverses façons autres que par gravité. Cette circonstance limite le nombre de corps prototypes de compacité limite. Nous proposons de nommer ces corps *corps ultimes*. De ces corps, nous n'en mentionnerons ici que deux, les étoiles de neutrons et les galaxies lumineuses de compacité ultime.

A. *Étoiles de neutrons.* — Il y a plus de trente ans, j'ai suggéré, le premier ([2]), la possibilité d'étoiles ultimes compactes dont la masse est déterminée

car, outre la condition (1), nous avons pour seconde condition que la densité du corps devienne *nucléaire*. Si nous prenons pour cette densité $\rho_0 = 10^{14}$ g/cm³, la sphère limite de Schwarzschild résultante aura une masse au repos dispersée $m_0 = 6{,}4 \cdot 10^{34}$ g $= 32 m_{\odot}$. De tels corps limites peuvent se former par exemple au centre d'un grand nuage de gaz écroulé et peuvent ainsi libérer les quantités d'énergie requises pour tel type particulier de supernova.

B. *Galaxies lumineuses d'ultime compacité.* — Un grand nuage de gaz ou de poussière peut d'ailleurs ne pas se contracter, ou se précipiter, avec continuité, tel quel; des étoiles, d'ordinaire, s'y condensent d'abord. Ces étoiles formeront plus tard des amas d'étoiles ou des galaxies de diverses tailles et de divers degrés de compacité. Si les étoiles sont lumineuses, si elles n'ont pas atteint l'état de corps sombres, il y aura une limite à la masse et à la densité moyenne des systèmes qu'elles peuvent former. En vérité, si l'intensité σ de radiation interstellaire au centre du système approche la valeur σ_s caractérisant les surfaces des étoiles, ces étoiles commenceront à s'évaporer à vitesse accélérée et l'évasion de gaz chauds empêchera tout accroissement ultérieur de compacité du système. Si N étoiles identiques de rayon a et de masse m_s sont distribuées uniformément sur une sphère de rayon R, l'intensité σ de radiation interstellaire près du centre deviendra égale à σ_s si la condition (5) est remplie

$$k n \mathrm{R} \pi a^2 = 1 \tag{5}$$

où k est un nombre sans dimensions un peu plus petit que 1 et n le nombre d'étoiles par unité de volume. La masse critique m_2 du système à laquelle l'évaporation explosive des étoiles surviendra est donc

$$m_2 = \mathrm{N} m_s = \frac{4 m_s \mathrm{R}^2}{3 k a^2} \sim \mathrm{R}^2. \tag{6}$$

Donc, tant que R est inférieur à un certain rayon critique $\mathrm{R}_{\mathrm{crit}}$, notre système lumineux ne peut devenir une sphère de Schwarzschild écroulée de masse effective zéro, car, par suite de l'irradiation mutuelle des étoiles et de leur évaporation, la masse sera limitée à un $m_2\,(\mathrm{crit}) < m_{01}\,(\mathrm{crit})$. Un nouveau protoype de galaxie lumineuse ultime compacte apparaît dès que le rayon du système atteint la valeur $\mathrm{R} = \mathrm{R}_{\mathrm{crit}}$ pour laquelle $m_2 = m_{01}$. Dans ce cas nous obtenons les caractéristiques suivantes :

$$\mathrm{R}_{\mathrm{crit}} = \frac{5 k a^2 c^2}{2 \mathrm{G} m_s}, \tag{7}$$

$$m_{0\,\mathrm{crit}} = \frac{25 k a^2 c^4}{3 \mathrm{G}^2 m_s}, \tag{8}$$

$$\rho_{\mathrm{crit}} = \frac{2 \mathrm{G} m_s^3}{5 \pi k^2 a^4 c^2}. \tag{9}$$

Comme exemple, supposons $m_s = m_\odot = 2.10^{33}$ g, $a = a_\odot = 7.10^{10}$ cm et $k = 1$. Il vient

$$R_{\text{crit}} = 8,26.10^{16} \text{ cm} \sim \frac{1}{12} \text{ année de lumière},$$

$$m_{\text{crit}} = 3,70.10^{45} \text{ g} = 1,85.10^{12} \text{m}_\odot,$$

$$\rho_{\text{crit}} = 1,6.10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

Des sphères limites de Schwarzschild peuvent naturellement être formées pour toutes masses $m > m_{\text{crit}}$, puisque la restriction (5) n'intervient pas dans ce cas. La formation du plus grand nombre possible de galaxies ultimes de masse minimale étant *a priori* statistiquement plus probable que celle d'un nombre moindre de galaxies écroulées plus massives, nous devons prévoir une abondance maximale de systèmes dont la masse sera voisine de m_{crit}. De plus, la formation de systèmes plus grands demandant plus de temps, la formation de galaxies ayant des masses au repos voisines de la masse critique sera favorisée parmi les galaxies lumineuses compactes.

Attirons l'attention sur ce fait : à partir d'un mélange d'étoiles, des valeurs différentes des valeurs ci-dessus pour les paramètres critiques R, m et ρ, seront obtenues. Et comme tous les stades intermédiaires entre galaxies lâches et galaxies ultra-compactes interviendront, nous pouvons prévoir la découverte d'une grande multitude de galaxies présentant divers états de compacité. Cette prévision a déjà été confirmée par la découverte, par l'auteur, de plusieurs centaines de galaxies compactes et par l'investigation directe et spectroscopique de plus d'une centaine d'entre elles avec le télescope de 200 pouces ([3]).

La question se pose maintenant : où pouvons-nous trouver les corps compacts ultimes parmi les systèmes stellaires lumineux et quelles sont leurs caractéristiques ? Évidemment, de la lumière partant de leur surface avec la fréquence ν_0 arrive à la Terre après avoir subi un effet Einstein $\Delta\nu/\nu_0 = -1$, de sorte que nous ne pouvons pas l'observer du tout. Avant que les corps aient atteint leur compacité ultime, la lumière aura subi de grands décalages vers le rouge, mais encore observables. Cela suggère aussitôt la possibilité que les grands décalages observés pour les radiosources quasi stellaires, ainsi que pour certaines galaxies compactes radio-quiescentes, puissent être dus à l'effet Einstein plutôt qu'à l'effet cosmologique. Pour explorer cette possibilité, l'auteur soumet en ce moment à des tests comparatifs les décalages lumineux concernant les noyaux des radiosources quasi stellaires et certaines galaxies compactes, et les décalages de la lumière et des ondes radio issus de formations extérieures. Si ces derniers décalages apparaissent nettement moindres que ceux des noyaux compacts, les idées actuelles sur les distances et les luminosités absolues des objets compacts mentionnés ici devront être radicalement révisées.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) F. Zwicky, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 726-743.

(2) W. Baade et F. Zwicky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 20, 1934, p. 259-263, et F. Zwicky, *Astrophys. J.*, 88, 1938, p. 522.

(3) F. Zwicky, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2240 et *Astrophys. J.*, 140, 1964, p. 1467-1471.

(*Mont Palomar, États-Unis d'Amérique*).

MAGNÉTISME. — *Aimantations magnétiques principales du chlorure ferreux.* Note (*) de MM. **Henri Bizette**, **Claude Terrier** et **Belling Tsaï**, transmise par M. Louis Néel.

Le chlorure ferreux ayant fait, ces dernières années, l'objet de travaux théoriques importants de la part de différents auteurs ([1]), il nous a semblé nécessaire de reprendre les mesures que nous avions effectuées antérieurement ([2]) et qui étaient en partie erronées.

Nous avons utilisé un monocristal taillé sous forme d'un parallélépipède rectangle à base carrée de 3 mm de côté et dont la hauteur parallèle à

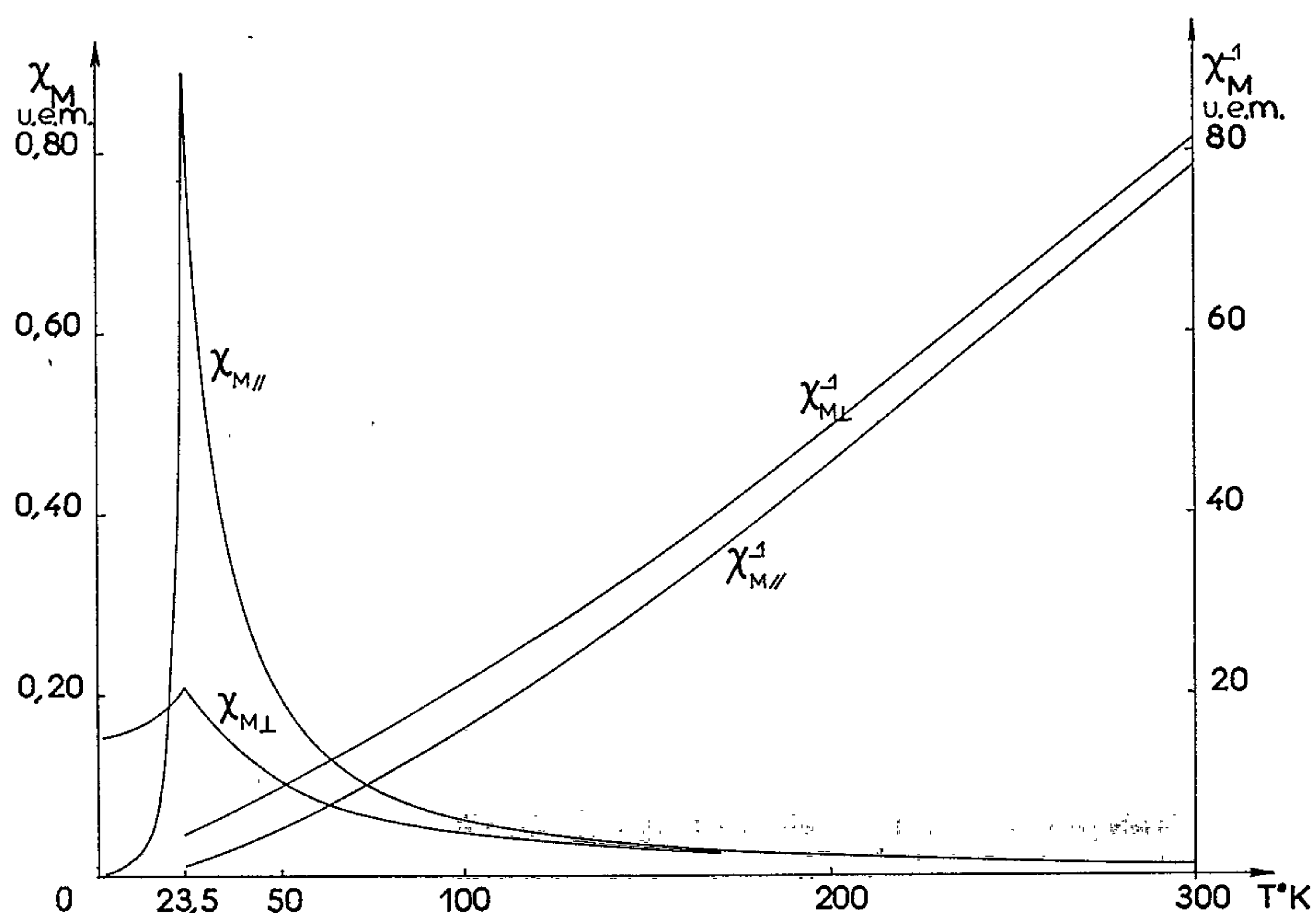


Fig. 1.

l'axe du cristal est égale à 0,5 mm. Le champ démagnétisant H_d a été calculé à l'aide de la formule indiquée par J. Becquerel, J. Van den Handel et H. A. Kramers ([3]) : en désignant par $2a$, $2b$, l les valeurs des arêtes du parallélépipède, par σ l'aimantation par unité de masse, par δ la masse spécifique du cristal, en posant $d=\sqrt{a^2+b^2}$, $c=\sqrt{a^2+b^2+l^2}$, et en supposant le champ magnétique appliqué parallèlement à l, H_d a pour expression

$$H_d=4\pi\sigma\delta\left[\frac{a}{l}\operatorname{Log}\left(\frac{d+b}{d-b}\,\frac{c-b}{c+b}\right)+\frac{b}{l}\operatorname{Log}\left(\frac{d+a}{d-a}\,\frac{c-a}{c+a}\right)+\operatorname{arc\,tg}\frac{2abcl}{l^2c^2-a^2b^2}\right].$$

Cette formule qui ne conduit qu'à une valeur approchée du champ démagnétisant suppose que le champ est uniforme : aussi avons-nous

vérifié préalablement sur trois échantillons de dimensions différentes que l'application de cette formule conduisait à des résultats cohérents bien que le champ utilisé dans nos mesures ne fût pas uniforme.

La susceptibilité $\chi_{M\perp}$ est indépendante du champ dans tout l'intervalle de température étudié (entre 300 et 2°K); égale à 0,0123 u. é. m. à 300°K, elle croît régulièrement lorsque la température s'abaisse, passe par un maximum égal à 0,208 u. é. m. à la température de Néel (23,5°K) puis

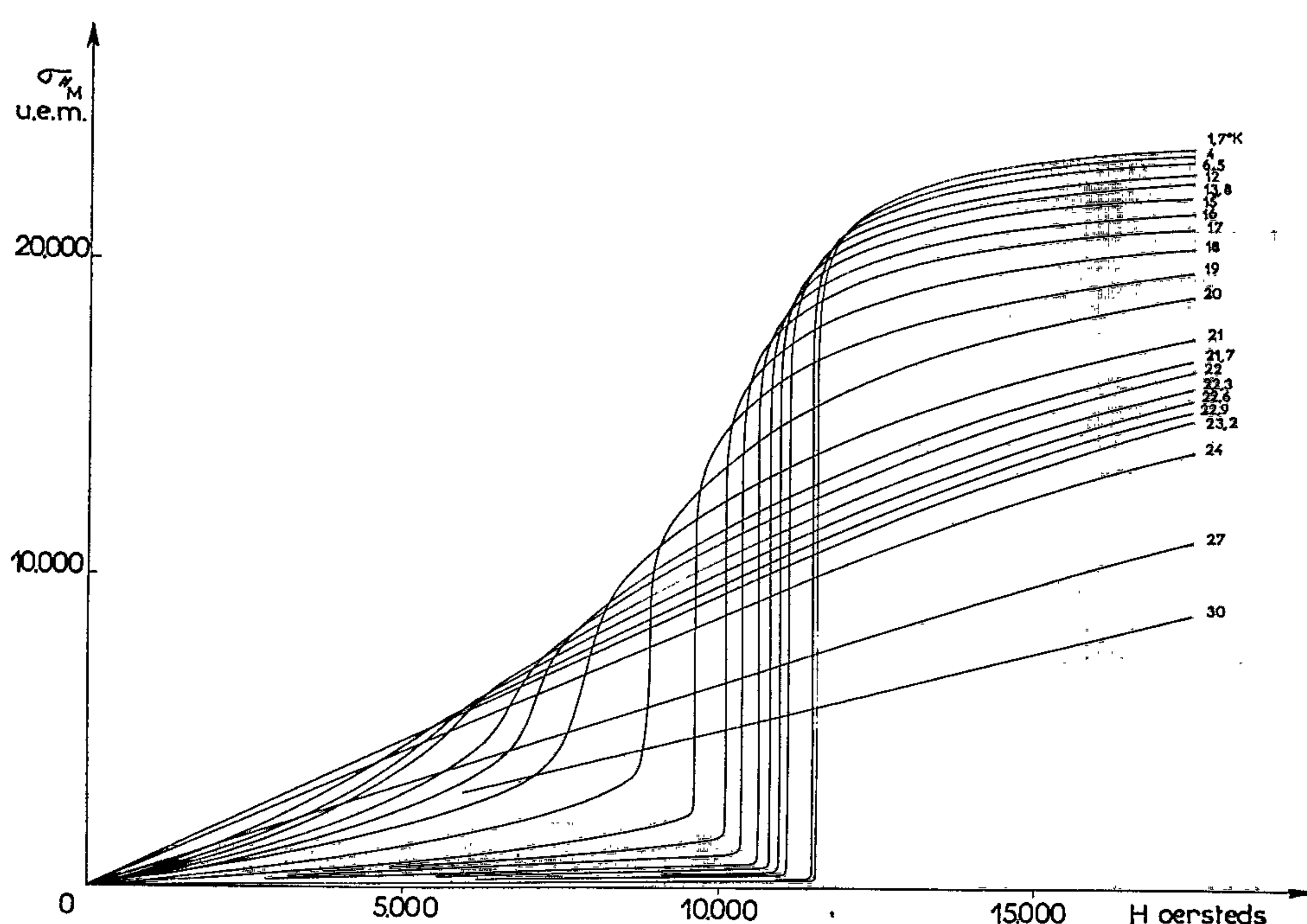


Fig. 2.

diminue lentement et atteint la valeur de 0,156 u. é. m. à 2°K; la susceptibilité initiale $\chi_{M\parallel}$ passe à 23,5°K par un maximum très accusé égal à 0,89 u. é. m. (*fig.* 1). Les courbes de la figure 2 représentent les valeurs de l'aimantation parallèle à l'axe en fonction du champ véritable à différentes températures; la transition antiferro-« ferromagnétique » est du premier ordre au-dessous de 19°K; à 2°K la saturation n'est pas atteinte dans un champ de 17 500 Oe : l'aimantation correspond à un moment magnétique de l'ion ferreux à 4,29 μ_B contrairement à ce que nous avions indiqué dans la première Note.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(¹) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549; J. Kanamori, *Progr. Theor. Phys. Japon*, 20, 1958, p. 890; S. Yomosa, *J. Phys. Soc. Japon*, 15, 1960, p. 1068; B. R. Heap, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 248.

(²) H. Bizette, C. Terrier et B. Tsaï, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 895.

(³) J. Becquerel, J. van den Handel et H. A. Kramers, *Physica*, 17, 1951, p. 717.

(*Institut de Physique*, 2, *rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MAGNÉTISME. — *Étude expérimentale des propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques de* Mn_3GaC. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bouchaud**, **Robert Fruchart**, **Maurice Guillot**, **Henri Bartholin** et **Francis Chaissé**, transmise par M. Louis Néel.

Mn_3GaC présente une transition antiferro-ferromagnétique vers 150°K; celle-ci s'accompagne d'une diminution du paramètre cristallin; on a étudié la variation de cette transition avec le champ magnétique et la pression.

Deux d'entre nous ont montré, dans une Note précédente [1], que le composé Mn_3GaC devient ferromagnétique au-dessus d'une température θ_t d'environ 150°K. Son comportement magnétique présente une analogie

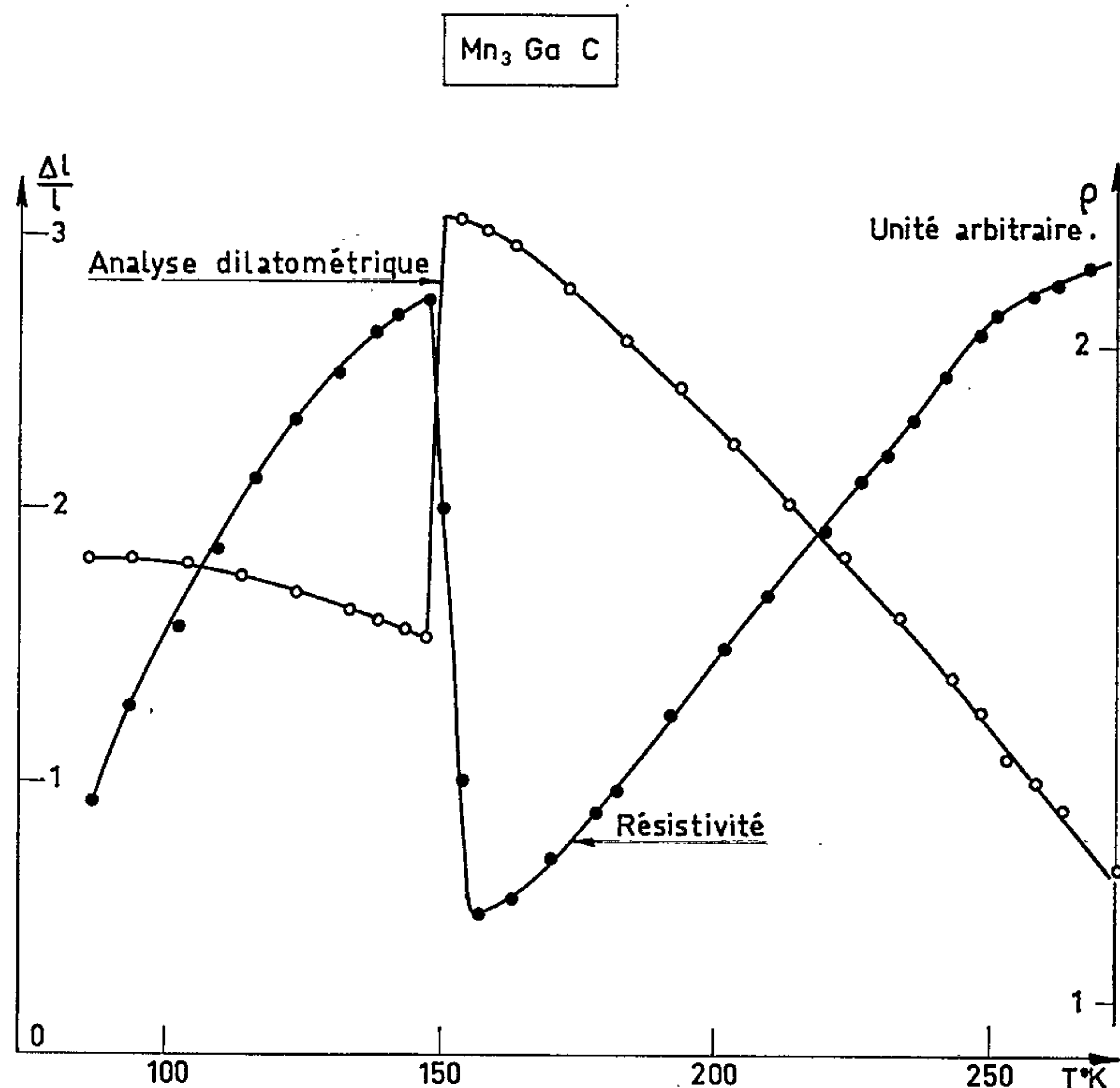


Fig. 1.

avec celui observé sur certains alliages de fer et de rhodium [2]. Il est probable que Mn_3GaC est antiferromagnétique au-dessous de θ_t (les expériences de diffraction neutronique sont en cours pour préciser ce point); la transition, à la température θ_t, doit être du premier ordre comme l'indique notamment son caractère irréversible. L'objet de cette Note

est d'indiquer les propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques de Mn_3GaC, entre 77°K et une température d'environ 260°K, légèrement supérieure à son point de Curie.

La structure cristalline de Mn_3GaC est du type perovskite; l'atome de carbone est au centre du cube, l'atome de gallium à un sommet et les atomes

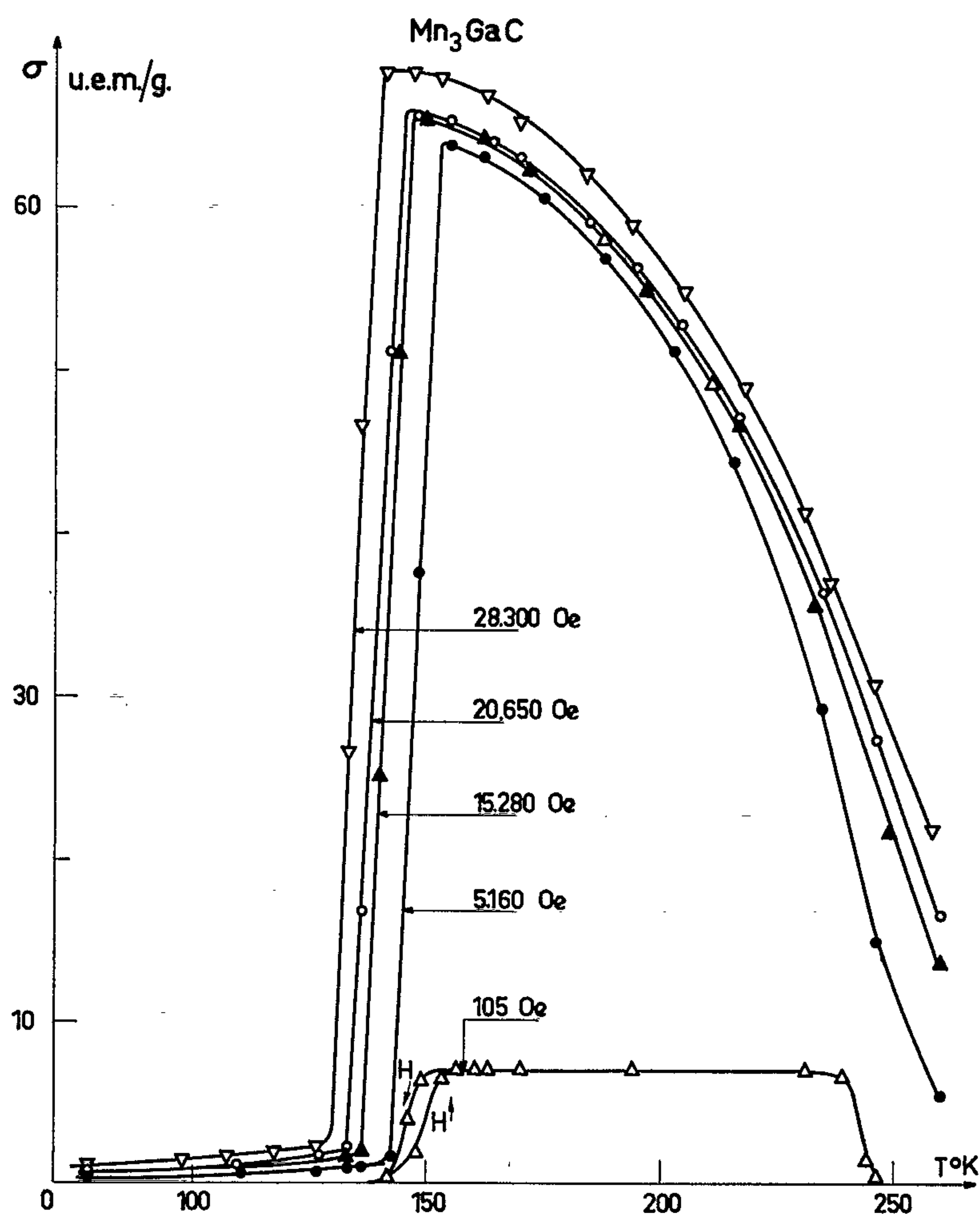
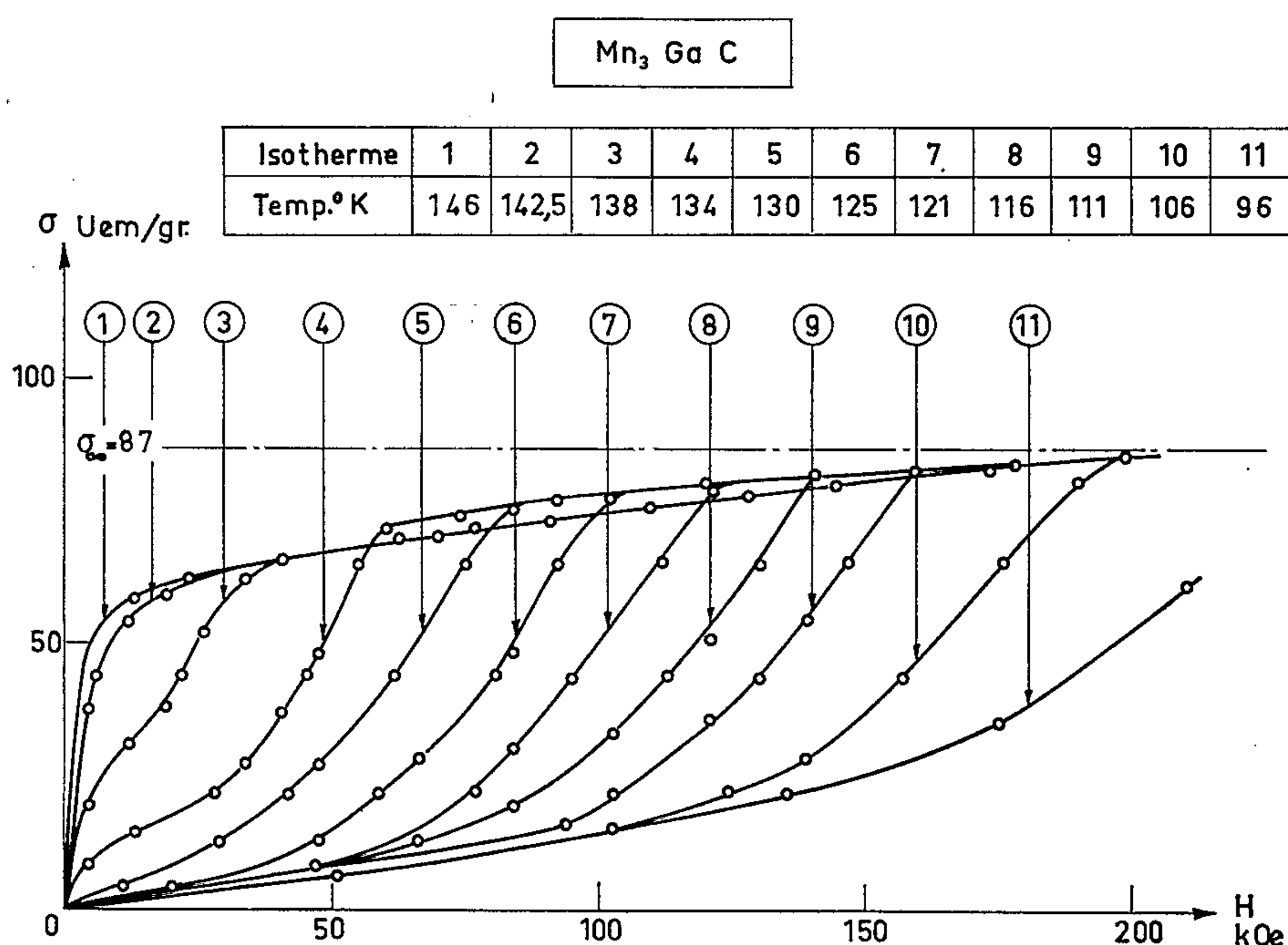


Fig. 2.

de manganèse au centre des faces. Le paramètre *a* est de 3,8960 ± 0,0005 Å à 291°K; le passage de l'antiferromagnétisme au ferromagnétisme s'accompagne d'une diminution du paramètre, sans changement de structure, de 0,0059 Å, qui se traduit par une anomalie sur la courbe de dilatation thermique (*fig.* 1).

Les aimantations σ ont été mesurées, entre 77 et 260°K, dans des champs magnétiques continus jusqu'à 30 000 Oe [3] (*fig.* 2) et dans des champs pulsés jusqu'à 200 000 Oe [4] (*fig.* 3). A champ continu constant (*fig.* 2),

on remarque que la zone de transition est étalée sur environ 10° et que l'hystérésis thermique est de l'ordre de 6° et la même pour les différents champs. La température de transition diminue lorsque le champ croît; elle est de 150 ± 5°K dans le champ le plus faible (105 Oe) mis en jeu dans notre expérience. Nous déterminons la température de Curie θ_c à 246 ± 2°K. Sous champs pulsés (*fig.* 3), les isothermes (σ, H) présentent un étalement de la transition sur environ 60 000 Oe et une hystérésis en champ d'environ 25 000 Oe. L'approche à la saturation est difficile; par extrapolation d'une loi (σ, $1/H^2$), on calcule un moment à saturation



Isotherme	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temp.°K	146	142,5	138	134	130	125	121	116	111	106	96

Fig. 3.

de 1,3 ± 0,05 μ_B par atome de manganèse, vers 150°K, en bon accord avec la valeur 1,26 μ_B déterminée sur le composé ferromagnétique Mn_3 AlC ([5]). A partir des résultats sous champs continus, nous prenons pour définition du champ seuil de transition, H_s, la valeur du champ pour laquelle l'aimantation est égale à la moitié de la saturation; la variation (H_s, T) (*fig.* 4) est une droite et $dH_s/dT = -3{,}3.10^3$ Oe/degré.

Nous avons étudié les variations de la température de transition θ_t et de la température de Curie θ_c, en champ nul, en fonction de pressions hydrostatiques jusqu'à 4 000 bars ([6]). Lorsque la pression croît, θ_t diminue linéairement, $d\theta_t/dp = -2{,}5.10^{-3}$ degré/bar, alors que θ_c croît linéairement, $d\theta_c/dp = +1{,}3.10^{-3}$ degré/bar (*fig.* 4).

La transition s'accompagne d'une brusque variation de résistivité (*fig.* 1). L'étude thermodynamique de cette transition et son interprétation dans le modèle de l'inversion d'échange ([7]) feront l'objet d'une Note ultérieure.

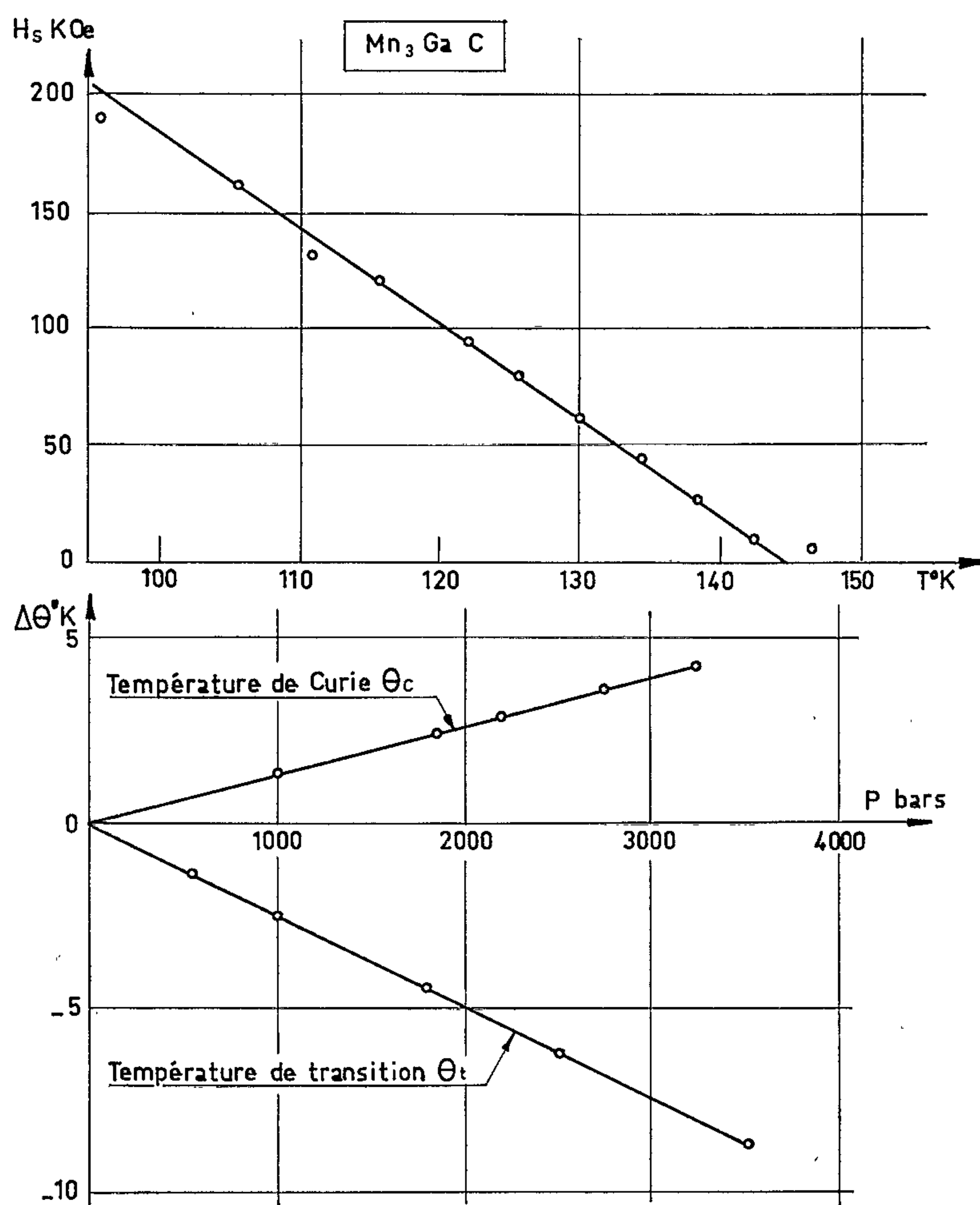


Fig. 4.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) J. P. Bouchaud et R. Fruchard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 458.

([2]) F. de Bergevin et L. Muldawer, *Comptes rendus*, 252, 1962, p. 1347.

([3]) G. Rimet, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 121.

([4]) M. Guillot et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3242.

([5]) R. Howe et P. Myers, *Phil. Mag.*, 8, 1954, p. 554.

([6]) D. Bloch, *Ann. Phys.* (sous presse).

([7]) Ch. Kittel, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 335.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique*
rue, G.-Urbain, Vitry, Seine
et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le coefficient de multiplication* M *dans les jonctions à couche épitaxiale.* Note (*) de M. **Darcy Domingues Novo**, transmise par M. Léopold Escande.

A partir de l'équation de définition du coefficient de multiplication M, et en supposant que le coefficient d'ionisation est une fonction du champ électrique de la forme $K[E(x)]^{\lambda}$ on calcule M en fonction de la tension V appliquée. On démontre ainsi l'équation empirique pour le cas classique et l'on détermine la nouvelle équation pour le cas du transistor à couche épitaxiale.

1. En 1954 Mc Kay [1] a introduit l'hypothèse que l'augmentation du courant qui traverse une jonction quand on applique une forte tension inverse, peut s'expliquer par le phénomène de multiplication de porteurs analogue au processus existant dans la décharge gazeuse. Il a défini également le coefficient M.

Miller [2] a indiqué plus tard que ce coefficient de multiplication est donné par la formule empirique

$$M = \left[1 - \left(\frac{V}{V_B}\right)^n\right]^{-1}. \tag{1.1}$$

En utilisant une expression qui décrit le comportement du coefficient d'ionisation fonction du champ électrique proposé par Root et coll. [3] et qui a été obtenue d'après les résultats expérimentaux de Mc Kay, nous montrerons que l'équation (1.1) est valable pour le cas classique et calculerons l'équation correspondante pour le transistor à couche épitaxiale.

2. Coefficient d'ionisation et de multiplication. — Le coefficient d'ionisation, défini par le nombre de paires électron-trou créées par un porteur par centimètre parcouru dans la direction du champ est différent pour les électrons ou les trous.

Pour la suite des calculs on fera l'*hypothèse simplificatrice* que ces coefficients sont identiques :

$$\alpha_n = \alpha_p \equiv \alpha_i(E). \tag{2.1}$$

On peut alors montrer que [1] :

$$\varphi(V) \equiv 1 - M^{-1} = \int_0^W \alpha_i[E(x)]\, dx, \tag{2.2}$$

où W est la largeur de la charge d'espace.

Les résultats expérimentaux de Mc Kay ont permis à Root et coll. d'affirmer que si $200\ \text{kV/cm} \leqq E \leqq 500\ \text{kV/cm}$ la relation liant α_i et E est donnée par

$$\alpha_i = 1{,}95 \cdot 10^{-24} E^5. \tag{2.3}$$

En tenant compte de ces résultats, nous supposerons que la loi

$$\alpha_i = K[E(x)]^\lambda \tag{2.4}$$

reste valable pour les champs électriques compris entre o et 500 kV/cm, avec pour les paramètres K et λ les valeurs données dans la relation (2.3) valable pour le silicium.

3. Calcul du facteur M. — A partir des hypothèses effectuées, le calcul de M peut être mené à bien, quelle que soit la structure de la jonction considérée. Nous allons limiter la suite de notre exposé à trois cas de grande importance pratique.

a. Jonction abrupte sans couche épitaxiale. — Considérons une jonction P-N où $\sigma_p \gg \sigma_n$, donc avec une distribution de champ comme

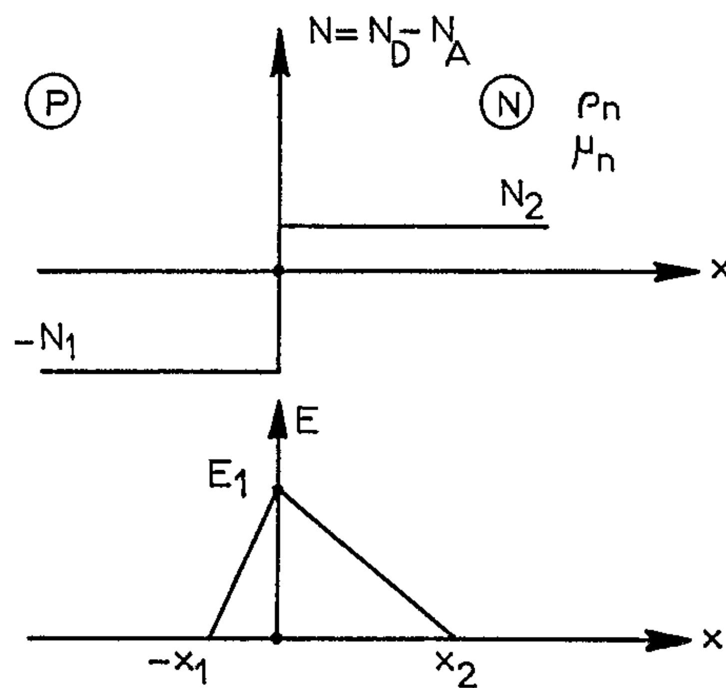


Fig. 1.

indiqué sur la figure 1, ce qui permet de supposer que pratiquement toute la tension appliquée existe du côté N.

Le champ E est donné par la relation $E(x) = E_1 - mx$, avec $m = (\varepsilon\rho_n\mu_n)^{-1}$.

A partir de là, on obtient

$$V \simeq \frac{1}{2} E_1 x_2; \qquad E_1 \simeq 2 V^{\frac{1}{2}} (2\varepsilon\rho_n\mu_n)^{-\frac{1}{2}}; \qquad x_2 \simeq (2\varepsilon\rho_n\mu_n)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}}.$$

Le calcul de la fonction $\varphi(V)$ donne

$$\varphi(V) \equiv 1 - M^{-1} = K 2^\lambda (\lambda + 1)^{-1} (2\varepsilon\rho_n\mu_n)^{-\frac{\lambda-1}{2}} V^{\frac{\lambda+1}{2}} = \left(\frac{V}{V_B}\right)^n, \tag{3.1}$$

où V_1, la tension d'avalanche, définie par $\varphi(V_B) = 1$ ou $M = \infty$ est donnée par

$$V_B^{\frac{\lambda+1}{2}} = (\lambda + 1) (2\varepsilon\rho_n\mu_n)^{\frac{\lambda-1}{2}} K^{-1} 2^{-\lambda}, \tag{3.2}$$

avec

$$n = \frac{\lambda + 1}{2}. \tag{3.3}$$

Notons que l'équation (3.1) est identique à l'expression proposée par Miller.

Pour le silicium, en prenant $\mu_n = 1250\,\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, l'équation (3.2) prévoit une dépendance de la tension d'avalanche avec la résistivité donnée par

$$V_B = 82\rho_n^{\frac{2}{3}}. \tag{3.4}$$

b. Jonction abrupte à couche épitaxiale. — Le modèle approprié pour l'analyse de ce cas est indiqué par la figure 2, qui montre aussi le champ

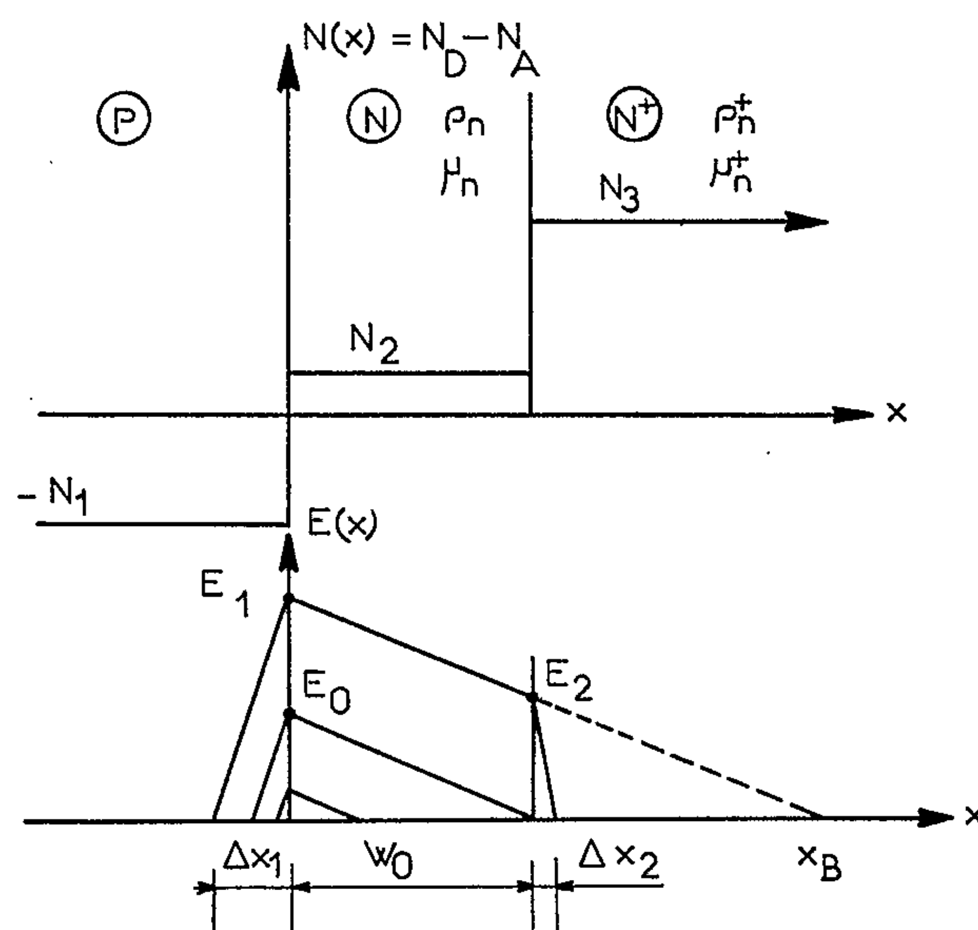


Fig. 2.

électrique pour trois tensions appliquées. La tension V_0 pour laquelle la largeur de la charge d'espace est égale à la couche épitaxiale est donnée par

$$V_0 = (2\varepsilon\rho_n\mu_n)^{-1}W_0^2, \tag{3.5}$$

où W_0 est la largeur de la couche.

Il convient de distinguer deux cas :

b.1. La tension d'avalanche est plus petite que V_0. Dans ce cas tous les calculs effectués dans le paragraphe précédent, sont valables et la fonction $\varphi(V)$ est encore donnée par la relation (3.1).

Si la tension d'avalanche est inférieure à V_0 le *comportement* du coefficient de multiplication n'est pas modifié par la couche épitaxiale; ceci est vérifié lorsqu'on a :

$$(2\varepsilon\rho_n\mu_n)^\lambda \leq K 2^\lambda (\lambda + 1)^{-1} W_0^{\lambda+1}, \tag{3.6}$$

résultat qui se déduit de (3.2) et (3.5).

b.2. La tension d'avalanche est plus grande que V_0. Lorsque l'inégalité (3.6) n'est pas satisfaite l'analyse doit alors être faite de façon plus approfondie. Pour des tensions appliquées inférieures à V_0 le comportement de $\varphi(V)$ est identique aux deux cas précédents. Quand la tension appliquée est plus grande que V_0 la largeur de charge d'espace, pour les valeurs normales des dopages des matériaux utilisés, reste pratiquement constante.

Mathématiquement, on va supposer (*fig.* 2) que :

$$(3.7) \qquad \Delta x_1, \quad \Delta x_2 \ll W_0.$$

Étant donné que la pente de la droite qui représente $E(x)$ est constante, l'intégrale peut être calculée et l'on trouve pour $\varphi(V)$,

$$(3.8) \qquad \varphi(V) = \frac{K}{m(\lambda+1)}\left(\frac{V}{W_0} + \frac{1}{2} m W_0\right)^{\lambda+1}\left[1 - \left(1 - \frac{m W_0}{\frac{V}{W_0} + \frac{1}{2} m W_0}\right)^{\lambda+1}\right],$$

avec

$$(3.9) \qquad m = (\varepsilon \rho_n \mu_n)^{-1}.$$

Conclusion. — Les résultats des paragraphes précédents nous ont montré que pour le cas de la jonction classique le coefficient de multiplication est une fonction de V donnée par la relation (3.1) obtenue en faisant l'hypothèse (2.4).

Quand la couche épitaxiale est introduite dans la jonction le comportement en tension du coefficient dépend de la valeur de la tension d'avalanche V_B.

Pour des tensions $V < V_0$ le comportement reste régi par (3.1).

Pour des tensions $V > V_0$ celui-ci est donné par (3.8).

Il est intéressant de vérifier que si la tension V_B est beaucoup plus grande que V_0 on peut simplier $\varphi(V)$ au voisinage de V_B par

$$\varphi(V) \simeq K W_0 \left(\frac{V}{W_0} + \frac{1}{2} m W_0\right)^{\lambda},$$

ce qui montre que la dépendance avec V est alors du type $\varphi(V) \sim V^{\lambda}$, résultat qui est à comparer à celui qu'on obtient en l'absence de couche épitaxiale.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) K. G. Mc Kay, *Phys. Rev.*, 94, n° 4, 1954, p. 877-884.
(2) S. L. Miller, *Phys. Rev.*, 99, n° 4, 1955, p. 1234-1241.
(3) C. D. Root, D. P. Lieb et B. Jackson, *I. R. E. Trans. Electr. Dev.*, 1960, p. 257-262.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthode simple de mesure de la densité électronique et de la fréquence de collisions d'un plasma par la sonde sphérique à résonance haute fréquence.* Note (*) de MM. **Dimitri Lepechinsky, Paul Rolland** et **Joseph Taillet**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode simple de mesure de la densité électronique et de la fréquence de collisions d'un plasma à partir du pic de résonance du courant de sonde d'une sonde sphérique soumise à un potentiel haute fréquence de fréquence variable. Elle fournit ces deux paramètres sans qu'il soit nécessaire de connaître l'épaisseur de la gaine.

La méthode de diagnostic d'un plasma à l'aide d'une sonde sphérique à résonance haute fréquence conduit à l'expression suivante de l'accroissement du courant continu de sonde dû à l'application d'un potentiel alternatif à celle-ci comme l'a montré A. Messiaen [1] :

$$(1) \qquad \delta I_{cc} = j_e\left[I_0\left(\frac{e\,|\,\delta\Phi_g\,|}{KT_e}\right) - 1\right] \simeq \frac{1}{4}\left(\frac{e\,|\,\delta\Phi_g\,|}{KT_e}\right)^2 j_e \qquad \text{pour} \quad \frac{e\,|\,\delta\Phi_g\,|}{KT_e} < 1,$$

où

$$(2) \qquad \delta\Phi_g = \Phi_0 \frac{\dfrac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}}{\dfrac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0} + \dfrac{a}{b-a}},$$

avec

$$(3) \qquad \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2\left(1 + i\dfrac{\nu}{\omega}\right)}$$

et

$$(4) \qquad j_e = j_s \exp\left(-\frac{eV_0}{KT_e}\right),$$

$\delta\Phi_g$ étant la différence de potentiel haute fréquence aux bornes de la gaine;
I_0 étant la fonction de Bessel modifiée de première espèce;
j_s étant le courant de saturation électronique en régime statique;
V_0, le potentiel continu de polarisation appliqué à la sonde;
K, la constante de Boltzmann;
T_e, la température des électrons et e leur charge;
ω, la fréquence angulaire de la tension haute fréquence appliquée;
ω_p, la fréquence angulaire de plasma;
ν, la fréquence de collisions électrons-neutres;
ε_p et ε_0 sont les permittivités du plasma et du vide;
a, rayon de la sonde;
b, rayon de la gaine;
$g = b - a$, épaisseur de la gaine.

Lorsqu'en première approximation on néglige les collisions, on voit que $\delta\Phi_g$ passe par l'infini pour

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0} = -\frac{a}{b-a} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_r^2},$$

d'où l'on déduit la fréquence de résonance :

$$\omega_r = \omega_p \sqrt{\frac{b-a}{b}}. \tag{5}$$

En introduisant (5) dans (3) on trouve que pour $\omega = \omega_r$, $\delta\Phi_g$ reste fini du fait de l'introduction de l'effet des collisions. D'autre part, pour $\omega \to 0$, $\delta\Phi_g$ tend vers Φ_0 de sorte qu'en définitive le rapport $R = \delta I_{cc}(\omega = \omega_r)/\delta I_{cc}(\omega = 0)$ est égal à

$$R \simeq \frac{a^2(b-a)}{b^3}\frac{\omega_p^2}{\nu^2}. \tag{6}$$

Il est facile de voir que R passe, en fonction de g (et donc de V_0), par un maximum pour $g = a/2$ et qu'en conséquence, d'après la relation (5), pour R_{max} on a

$$\omega_r = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}. \tag{7}$$

En conséquence, il suffit de mesurer la fréquence de résonance pour laquelle le rapport $R = \delta I_{cc}(\omega = \omega_r)/\delta I_{cc}(\omega = 0)$ passe par un maximum lorsqu'on fait varier le potentiel de polarisation continue V_0 de la sonde pour obtenir immédiatement ω_p par la relation (7). De plus, connaissant R_{max}, la fréquence de collisions ν se trouve être donnée par la relation simple

$$\nu = \frac{2\omega_r}{3\sqrt{R_{max}}}. \tag{8}$$

Notons que la méthode de mesure indiquée suppose que la fréquence de collisions ν est constante. Si certains mécanismes d'amortissement non collisionnels sont prépondérants dans le cas étudié, la propriété ne sera vérifiée que si ces mécanismes sont indépendants de la polarisation et susceptibles d'être représentés par une fréquence ν équivalente.

Le fait que R tende vers zéro lorsque l'épaisseur de la gaine tend vers zéro ou l'infini est à rapprocher de l'évolution du coefficient de surtension du circuit oscillant équivalent à l'ensemble plasma-gaine lorsque la gaine tend vers zéro ou augmente indéfiniment. Dans le premier cas on trouve que ω_r tend vers zéro et, dès qu'elle est plus faible que ν la résonance disparaît; dans le deuxième cas on trouve que ω_r tend vers ω_p. La densité de l'énergie libre du plasma : $(1/2)\varepsilon E^2$, seule capable de circuler entre plasma et gaine, tend alors également vers zéro [puisque $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1 - (\omega_p^2/\omega_r^2)$ tend vers zéro]; dans les deux cas le coefficient de surtension du circuit équivalent tend à s'annuler.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A. MESSIAEN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1710.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Services de Physique appliquée.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Propagation du mode dipolaire le long d'une colonne de plasma.* Note (*) de M. **Philippe Leprince**, transmise par M. Louis Néel.

La courbe de dispersion d'un guide à plasma pour le mode dipolaire a été mesurée et calculée. Le bon accord entre la théorie et l'expérience nous permet de penser que l'hypothèse d'un plasma homogène bien qu'inexacte *a priori* donne des résultats corrects sauf si l'on désire connaître l'atténuation de l'onde.

Depuis quelques années, de nombreux laboratoires s'intéressent à la propagation des ondes dans les guides à plasma. Dans ce domaine nous avons étudié les ondes de surface qui peuvent se propager le long d'une colonne de plasma; notre intérêt s'est porté spécialement sur le mode dipolaire (onde de la forme $e^{j(\omega t-\beta z)}e^{jm\varphi}\times$ fonction de Bessel en r, avec $m=1$) dont nous donnerons dans cette Note la courbe de dispersion d'une part mesurée, d'autre part calculée.

Nous avons utilisé la colonne de plasma d'une décharge à vapeur de mercure; des tubes de deux diamètres différents ont été utilisés : le diamètre intérieur du premier tube était de 10 mm, celui du second 20 mm. L'épaisseur du verre était pour les deux de 2 mm. Le champ électromagnétique est excité à l'aide de coupleur capacitif tel que Kino et Crawford (¹) en ont utilisé pour l'étude de la résonance dipolaire. Un autre coupleur capacitif sert de récepteur et nous étudions la transmission de l'onde le long de la colonne de plasma entre l'émetteur et le récepteur; la fréquence d'excitation est comprise entre 500 et 2 000 Mc/s. Pour plus de commodité nous superposons une tension alternative à la tension continue de l'anode; le plasma est donc modulé en courant et par suite en densité et nous étudions la transmission et la réflexion de l'onde à

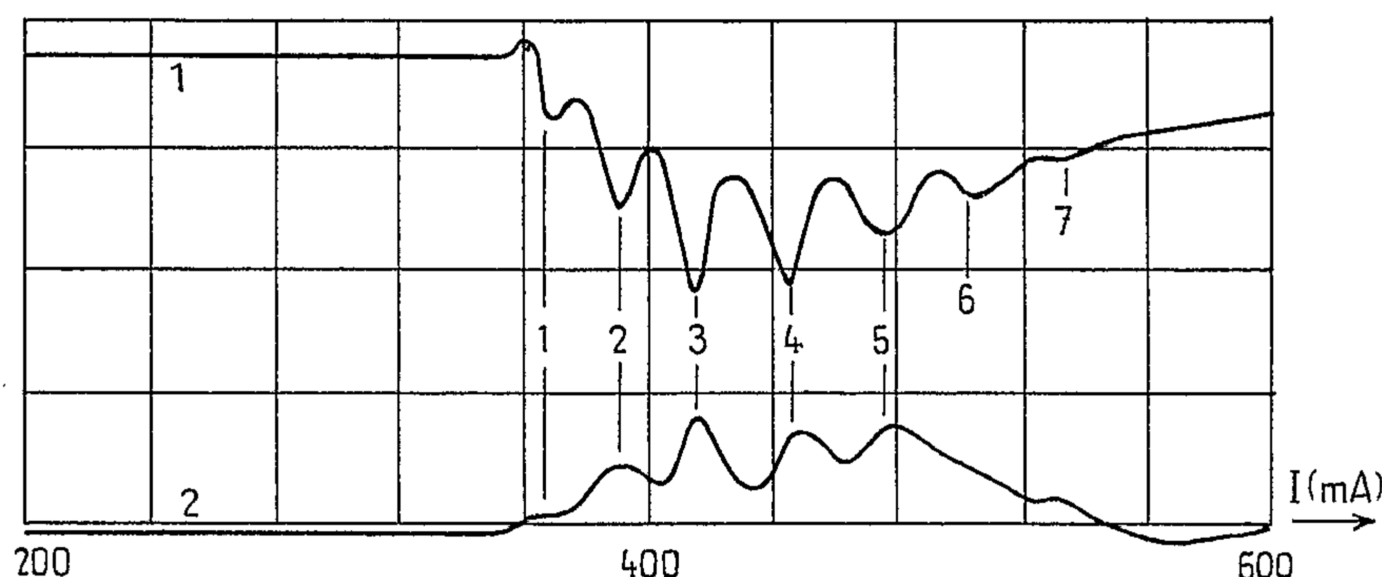


Fig. 1. — Exemple d'oscillogramme.
$a = 0{,}5$ cm, $b = 0{,}7$ cm, L = 9 cm, F = 1330 Mcs.
1, onde réfléchie; 2, onde transmise.

fréquence fixe. Nous obtenons ainsi des oscillogrammes tels que celui de la figure 1; un système d'onde stationnaire s'établit entre l'émetteur et le récepteur : chaque pic indique que pour un courant donné et pour la

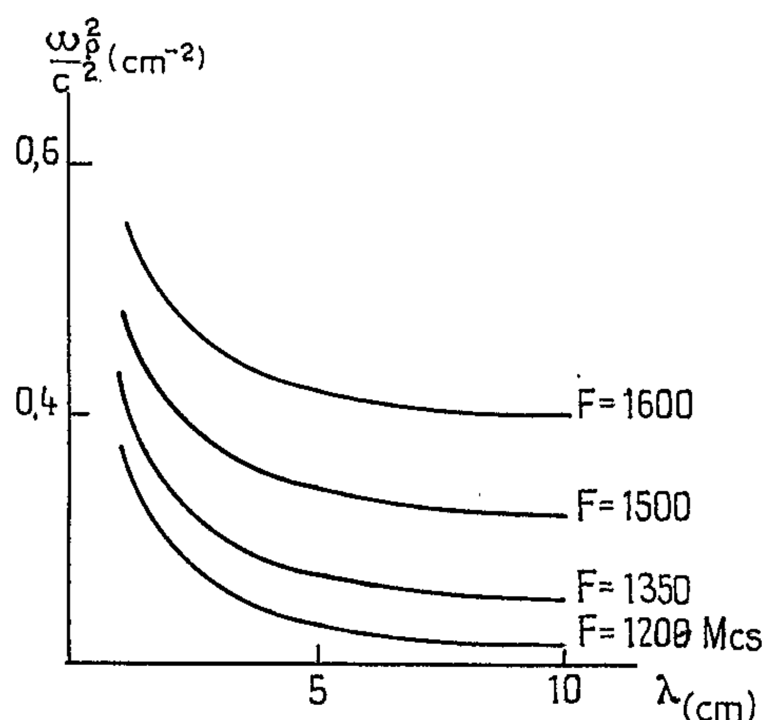


Fig. 2. — Courbe de transmission.

fréquence excitée la distance entre les deux coupleurs est égale à $n(\lambda/2)$; sur la figure 1 nous indiquons la valeur de n. En variant la distance entre les coupleurs il nous est possible de tracer la courbe de l'intensité I en fonction de la longueur d'onde pour une fréquence donnée : la figure 2 donne cette courbe pour plusieurs valeurs de la fréquence.

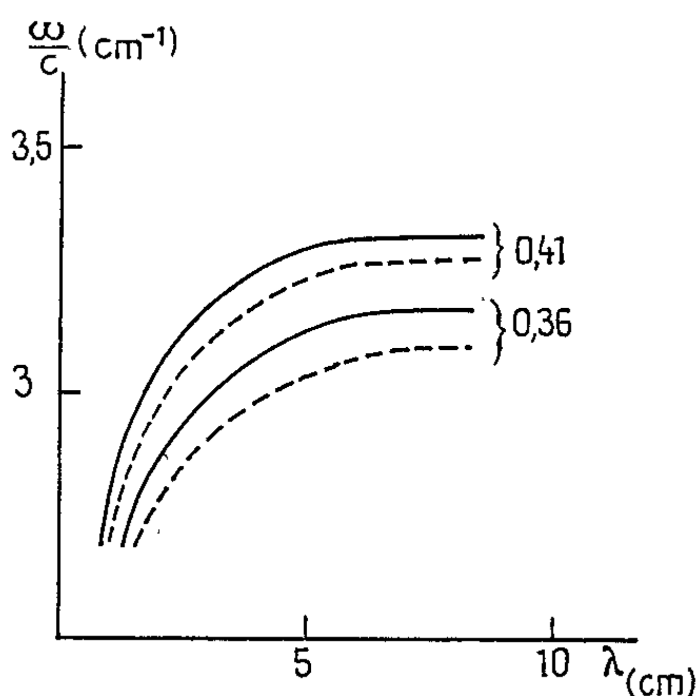


Fig. 3. — Courbe de dispersion : paramètre ω_p^2/c^2 (cm^{-2}).
———— Courbe expérimentale;
– – – – Courbe théorique.

Par suite en utilisant ce réseau de courbes nous en déduisons les courbes de dispersion du mode dipolaire ($m = 1$) (*fig.* 3). La fréquence plasma en fonction du courant est mesurée par la méthode du décalage de la fréquence de résonance d'une cavité.

Sur cette même figure nous donnons les courbes théoriques obtenues pour les mêmes valeurs de la fréquence plasma; ces courbes ont été calculées en admettant les hypothèses suivantes : le plasma est un milieu isotrope et homogène dont la constante diélectrique peut s'écrire $\varepsilon = \varepsilon_0 [1 - (\omega_p^2/\omega^2)]$; les pertes dues aux collisions soit sur les molécules, soit sur les parois sont négligées. Par contre nos calculs tiennent compte de la paroi de verre qui entoure la colonne de plasma et nous n'avons pas fait l'hypothèse quasi statique qui a été couramment utilisée par de nombreux auteurs (2).

Nous remarquons un bon accord entre la théorie et l'expérience : la courbe théorique pour $\omega_p^2/c^2 = 0{,}44 \text{ cm}^{-2}$ coïncide avec la courbe expérimentale pour $\omega_p^2/c^2 = 0{,}41 \text{ cm}^{-2}$; l'erreur (moins de 10 %) est due au fait d'une part que la densité du plasma n'est pas constante le long du tube et d'autre part que le moindre défaut sur le diamètre du tube influe sur la propagation.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) F. W. Crawford et G. S. Kino, *Proceeding of the Sixth. International Conference on Ionization Phenomena in Gases*, Paris, July 1963.

(2) Y. Akao et Y. Ida, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2565; R. M. Corlile, *Ibid.*, 35, 1964, p. 1385; P. Leprince, *Colloque sur la propagation des ondes dans les plasmas*, Saint-Maur, février 1965, Rapport interne L. P. 45.

(*Laboratoire de Physique des Plasmas,*
Faculté des Sciences, B. P. n° 2, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur une bascule monostable fournissant des créneaux de durée proportionnelle à une tension continue, et asservie à une boucle de régulation destinée à compenser les éventualités de dérive.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **François Fabre**, transmise par M. Léopold Escande.

Une bascule monostable électronique peut être commandée par une tension continue et peut fournir des créneaux dont la durée est proportionnelle à cette tension, même si des phénomènes aléatoires apparaissent et tendent à s'opposer à la linéarité de la réponse.

Les transistors T 1 et T 2 (*fig.* 1) équipent la bascule monostable, qui se trouve dans son état de stabilité lorsque T 2 est conducteur. La boucle de régulation comporte les transistors T 3 à T 8. La tension continue est appliquée entre l'émetteur de T 6 et la masse reliée au positif de l'alimentation auxiliaire.

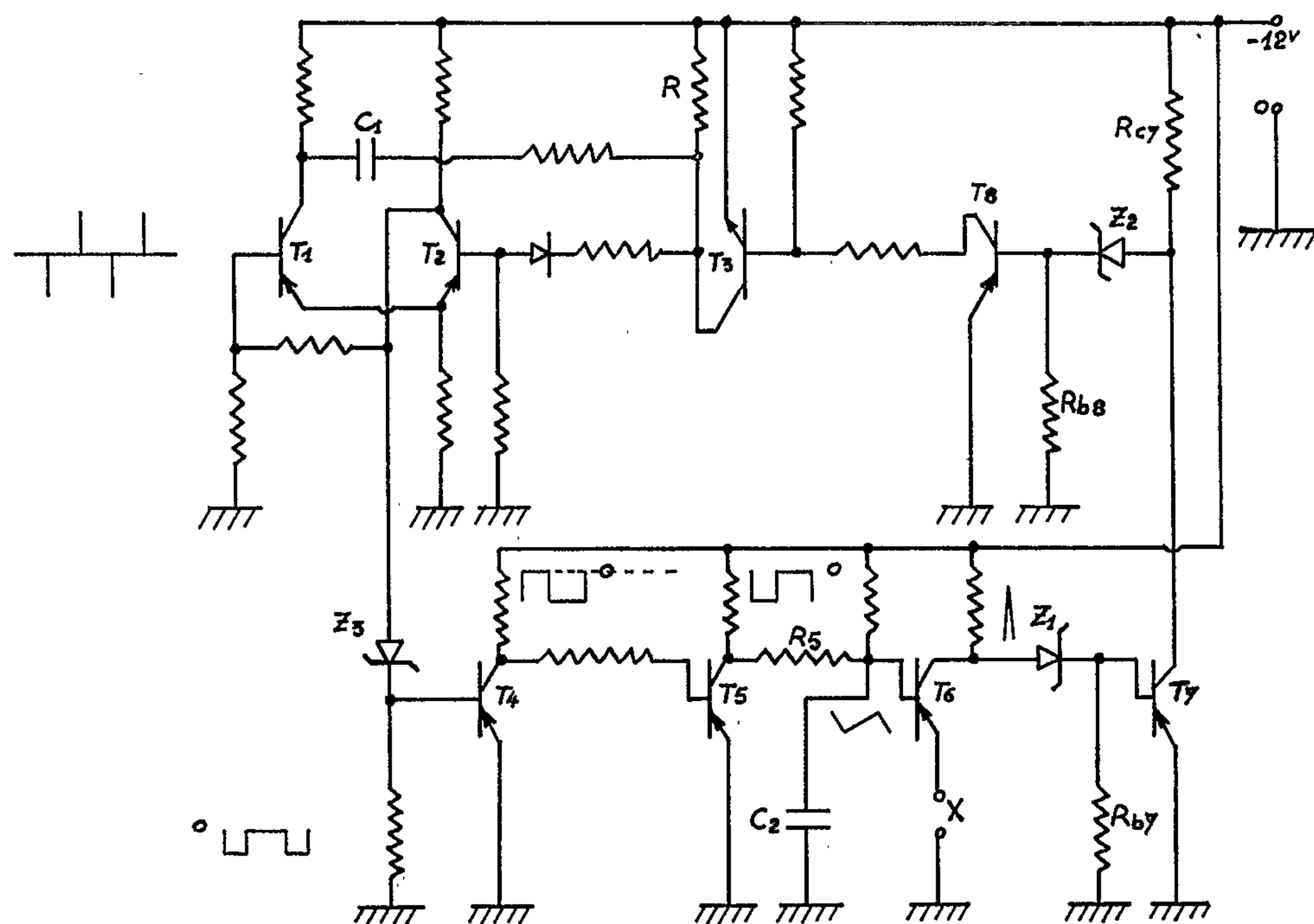


Fig. 1.

Les transistors T 6, T 7, T 8 et T 3 forment l'amplificateur d'impulsions qui commande le fonctionnement de la bascule.

En effet, lorsque T 3 devient conducteur, il court-circuite la résistance R de décharge de la capacité C 1 de la bascule, qui prend alors son régime de stabilité. Les transistors T 4 et T 5 forment la boucle de réaction

appliquant à la base de T 6 une tension continue moyenne égale à celle appliquée sur l'émetteur, dans la mesure où cette tension base est une tension en dents de scie, obtenue par une charge linéaire de la capacité C 2, ce qu'on obtient en calculant convenablement le circuit intégrateur R 5, C 2.

Supposons que la tension continue appliquée à l'émetteur de T 6 soit inférieure à la tension base : dans ces conditions, T 6 ne conduit pas, et par l'intermédiaire de T 7 et T 8, T 3 se trouve dans le même état de non conduction, de sorte que R n'étant pas en court-circuit, T 1 peut conduire jusqu'au moment où une impulsion positive appliquée sur sa base le bloque. Cette impulsion est fournie par ailleurs, comme le montre la figure 1.

Par l'intermédiaire de T 4 et T 5, la tension base de T 6 diminue, et l'état d'équilibre apparaît lorsque T 6 conduit en impulsions au minimum de la dent de scie appliquée à la base.

Par contre, si la tension base de T 6 est inférieure à la tension continue appliquée à son émetteur, T 6 conduit à saturation. Il en est de même

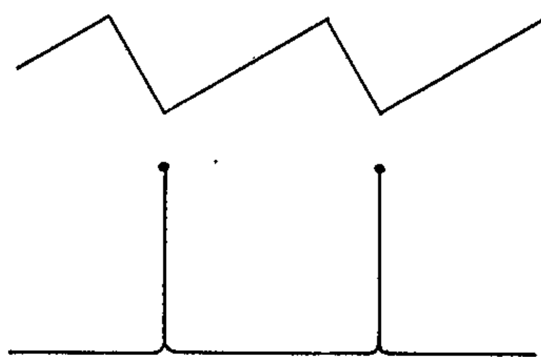


Fig. 2. — Tensions base et collecteur de T 6.

de T 3, et la bascule ne fonctionne dans sa phase instable que pendant le temps de l'impulsion de déclenchement de T 1. La tension base de T 6 augmente, en conséquence, jusqu'au moment où T 6 conduit en impulsions.

Dans les deux cas, on retrouve le même type de fonctionnement de T 6, à savoir que la tension collecteur est une tension d'impulsions, au moment où apparaît sur sa base le minimum de la dent de scie.

La tension collecteur de T 6 est transmise par l'intermédiaire de la diode de Zener Z 1 sur la base de T 7. Le pont Rc 7, diode Z 2, Rb 8 est calculé de manière à être débloqué par le maximum de la tension d'impulsion de T 6, et à ce moment T 8 conduit débloquant T 3 qui, par suite, fait fonctionner la bascule en régime stable.

Sur la figure 2 sont représentées les tensions base et collecteur du transistor T 6. On voit que la tension collecteur est une tension d'impulsions.

Par ailleurs, une bascule astable applique à la base de T 1 des impulsions à fréquence fixe. Comme l'intégration par R 5 et C 2 est linéaire, il est apparent que la bascule monostable fournit des créneaux dont la largeur est bien proportionnelle à la tension continue appliquée en X.

Tous les transistors fonctionnent soit en impulsions, soit en commutation. De la sorte, une évolution éventuelle de leurs caractéristiques ne modifie pas la durée du signal, puisque le système complet parvient à un état d'autorégulation. En particulier des variations aléatoires de température, d'ordinaire préjudiciables au fonctionnement des transistors, n'influent pas sur la durée des créneaux, qui reste toujours proportionelle à la tension X.

D'autre part, le temps de réponse du système est celui du circuit intégrateur (R 5, C 2), et à condition de choisir convenablement ce circuit, il n'y a pas à redouter une limitation d'utilisation.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude sur du mercure monobare de l'effet de gaz étrangers sur la position et le profil de la raie* λ 2 537 Å. Note (*) de MM. **Jean Butaux** et **Robert Lennuier**, présentée par M. René Lucas.

La méthode de balayage magnétique est utilisée. Il est tenu compte de la fonction d'appareil afin de déterminer le profil vrai de la raie d'absorption. Les résultats obtenus ne sont pas toujours en accord avec ceux déduits d'extrapolations de mesures effectuées à des pressions plus élevées.

Une lampe à vapeur de mercure 198 excitée en haute fréquence (500 MHz) et énergiquement refroidie est placée dans l'entrefer d'un électroaimant à pièces polaires percées. Un analyseur circulaire permet d'isoler l'une des deux composantes σ transportées par le faisceau émis dans la direction de l'induction. Celui-ci traverse ensuite une cellule à absorption dans laquelle se trouve la vapeur de mercure 198 à étudier.

Nous pouvons balayer un domaine de $\pm$ 9 700 gauss ce qui, pour la raie 2 537 Å, correspond à un domaine spectral exploré d'environ 1300 mK; la fréquence ν est reliée à l'induction B par

$$\frac{\nu - \nu_0}{c}\,(\text{mK}) = 69{,}28.10^{-3}\,\text{B}\,(\text{gauss}).$$

Par ailleurs, le profil spectral de la raie exploratrice, qui constitue notre « fonction d'appareil », a une largeur de 42,5 mK. Il est intéressant de remarquer que pour explorer le même intervalle spectral avec la même résolution à l'aide d'un spectromètre de Fabry-Pérot, ce dernier devrait posséder une finesse effective de l'ordre de 30, pratiquement irréalisable actuellement dans ce domaine spectral.

Nous avons vérifié que la fonction d'appareil $A(\nu)$ est invariante par translation. Le facteur de transmission $T(\nu)$ de la cellule peut donc être considéré comme le produit de convolution de la fonction d'appareil $A(\nu)$ et de la fonction $e^{-k_\nu l}$(k_ν désigne le coefficient d'absorption pour la fréquence ν et l l'épaisseur de la couche de vapeur de mercure traversée) :

$$T(\nu) = A(\nu) \star e^{-k_\nu l}.$$

L'étude de la fonction $A(\nu)$ a montré qu'elle est très voisine d'une distribution de Gauss de largeur 42,5 mK.

D'autre part, lorsqu'un gaz étranger est mélangé à la vapeur de mercure, il est raisonnable d'essayer de représenter k_ν par le produit de convolution d'une distribution de Gauss traduisant l'effet Doppler et d'une distribution de Lorentz représentant l'effet d'interruption (1) :

$$k_\nu = G \star L.$$

La largeur λ de cette distribution de Lorentz est la grandeur physiquement intéressante.

Pour la déterminer, nous avons comparé les graphes des fonctions $A \star e^{-(G\star L)l}$, de paramètre variable λ, aux courbes expérimentales $T(\nu)$. Les produits de convolution $G \star L$ ont été extraits des tables de Fried et Conte ([2]) et le produit de convolution $A \star e^{-k_\nu l}$ a été réalisé à l'aide de l'intégrateur mis au point au laboratoire [([3]), ([4])].

Résultats. — *a.* Dans le domaine de pression étudié ($p < 1$ atm), les courbes de transmission restent symétriques.

b. D'autre part nous avons vérifié que, même pour des pressions voisines de 1 atm, il est légitime de représenter k_ν par un produit de convolution $G \star L$.

Par exemple pour le mélange Hg-He avec une pression d'hélium égale à 0,8 atm, la largeur de la fonction d'appareil est négligeable devant celle de $e^{-k_\nu l}$, donc $k_\nu \sim -(1/l) \operatorname{Log} T(\nu)$. L'accord entre k_ν ainsi déterminé et un produit de convolution $G \star L$ est excellent, les largeurs respectives des deux distributions G et L étant 34 et 180 mK.

c. Le déplacement $\Delta\sigma_D$ du centre de la raie est proportionnel à la pression p du gaz perturbateur :

— pour l'hélium :

$$\frac{\Delta\sigma_D}{p} = 12 \pm 0,5 \text{ mK/atm}$$

(le déplacement a lieu dans ce cas vers les grandes fréquences);

— pour le néon :

$$\frac{\Delta\sigma_D}{p} = 21 \pm 1 \text{ mK/atm};$$

— pour l'hydrogène :

$$\frac{\Delta\sigma_D}{p} = 40 \pm 1,5 \text{ mK/atm}.$$

Ces résultats montrent que les extrapolations de mesures effectuées à des pressions élevées du gaz perturbateur ne sont pas toujours légitimes. En effet, de Kluiver ([5]) obtient ainsi 31 mK/atm pour l'hélium et 10 mK/atm pour le néon. En ce qui concerne l'hydrogène, R. Granier ([6]) trouve par extrapolation 50 mK/atm, résultat du même ordre de grandeur que le nôtre.

d. La largeur $\Delta\sigma_L$ de la fonction de Lorentz qui traduit l'élargissement spectral dû aux chocs est également proportionnelle à la pression. Les valeurs de $\Delta\sigma_L/p$ sont respectivement :

He......................	220 ± 8 mK/atm
Ne......................	140 ± 8 »
H_2......................	450 ± 10 »

Les valeurs des sections efficaces pour les chocs mercure excité-gaz étranger déduites des expressions théoriques (7) sont donc :

Hg^*-He	$\sigma^2 = 20,9 \pm 0,8.10^{-16}\,cm^2$
Hg^*-Ne	$\sigma^2 = 20,7 \pm 1,2$ »
Hg^*-H_2	$\sigma^2 = 30,4 \pm 0,7$ »

Ces valeurs sont en assez bon accord avec les mesures antérieures (8).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) H. A. Lorentz, *Proc. Amst. Acad.*, 8, 1906, p. 591.

(2) Fried et Conte, *The Plasma Dispersion Function*, Academic Press, 1961.

(3) R. Prunet, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

(4) J. Y. Prévot, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(5) H. de Kluiver, *Thèse*, Amsterdam, 1959.

(6) R. Granier, J. Granier et Éd. de Croutte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3622.

(7) Mitchell et Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, 1934, p. 170.

(8) Mitchell et Zemansky, *loc. cit.*, p. 179.

(*Laboratoire des Recherches physiques,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Relations entre la structure et l'absorption diélectrique basse fréquence dans les phases condensées de bromures et d'alcools éthyléniques.* Note (*) de MM. **Hervé Bouget** et **Guy Martin**, transmise par M. René Lucas.

L'étude des spectres hertziens d'alcools éthyléniques et des bromures correspondants montre une grande analogie. Dans le cas où la nature des substituants permet de prévoir l'existence d'isomères de conformation, la vitrification est possible; elle est facilitée pour les alcools par la liaison hydrogène. Dans la phase liquide surfondue nous avons étudié les spectres hertziens. Ils sont caractérisés par des énergies d'activation importantes : $U \geqq 1$ eV.

Nous avons mesuré la permittivité complexe d'un certain nombre de produits de structure voisine correspondant à la formule générale $R-CH_2-C(CH_3) = CH-R'$. Ce sont des liquides mobiles à 15°C, aussi pour obtenir le spectre d'absorption dans la gamme 10^2-10^6 Hz, il faut opérer à plus basse température. Nous avons refroidi rapidement les produits de + 15 à — 120°C (en 20 mn environ), pour tenter de les étudier à l'état de liquide surfondu. Les mesures ont été faites lors de réchauffements lents (1°C.mn^{-1} environ). La permittivité est déterminée au pont de Schering et la température repérée par un thermocouple chromel-alumel. Nous exposerons les résultats en considérant les molécules dans l'ordre de complexité croissante.

1° — $R = H$; $R' = Br$ (bromure d'isocrotyle). — Il cristallise lors de la trempe et au réchauffement fond aux environs de — 62°C. Le solide ne présente pas d'absorption diélectrique; nous l'attribuons au fait que la molécule ne peut avoir qu'une seule conformation.

2° — $R = H$; $R' = CH_2X$. — Ces composés comportent un groupement $-CH_2X$ pouvant donner des isomères de rotation comme les halogénures d'alcoyles.

a. $X = Br$: Au cours de la trempe, le bromure a presque entièrement cristallisé. Nous avons mis en évidence une faible absorption diélectrique au cours du réchauffement ($\varepsilon'' \leqq 0,1$). Elle est suivie de recristallisation à une température comprise entre — 118 et — 114°C, puis de la fusion entre — 70 et — 68°C. Le comportement de ce composé est analogue à celui des halogénures de propyle [1]. L'existence de traces d'impuretés pourrait aussi expliquer une telle absorption. D'ailleurs, l'halogène est assez mobile et de plus, ce produit peut contenir son isomère de transposition allylique (bien que nous n'ayons pu le mettre en évidence par spectroscopie infrarouge).

b. $X = OH$: L'alcool primaire correspondant [2], lui, est stable. Son spectre infrarouge, en solution dans le tétrachlorure de carbone, indique la présence d'une bande OH libre [3] et d'une bande très large correspondant à la liaison hydrogène. La bande de liaison hydrogène est dissy-

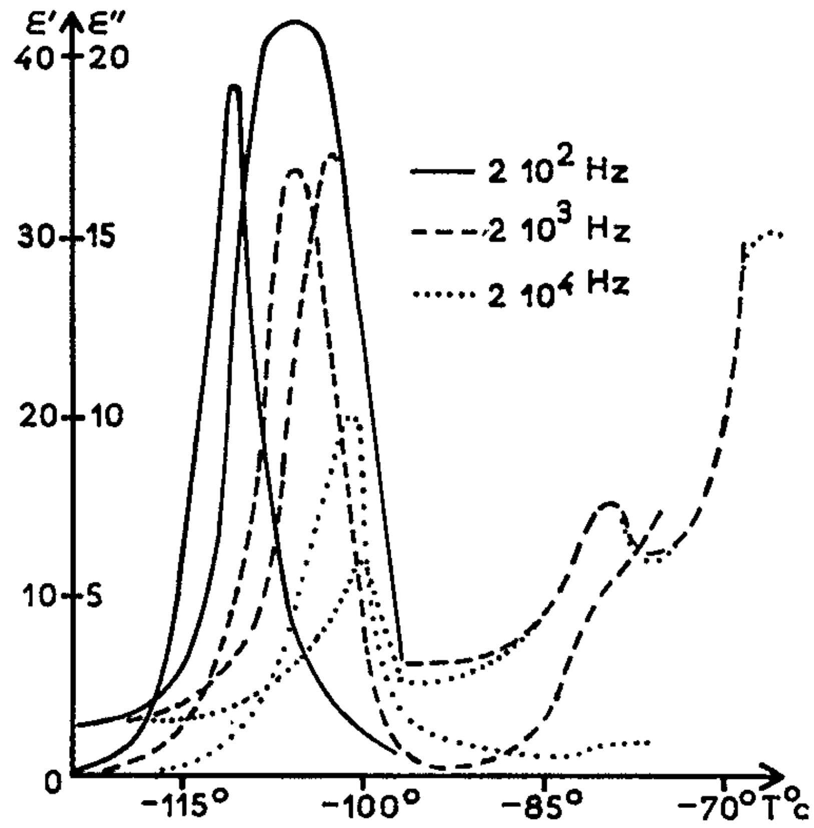


Fig. 1a : $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2OH$

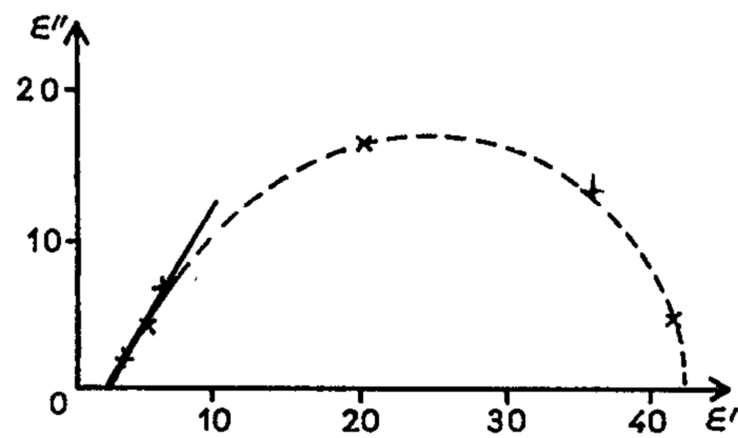


Fig. 1b : $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2OH$

× T = −106°c
+ T = −109°c

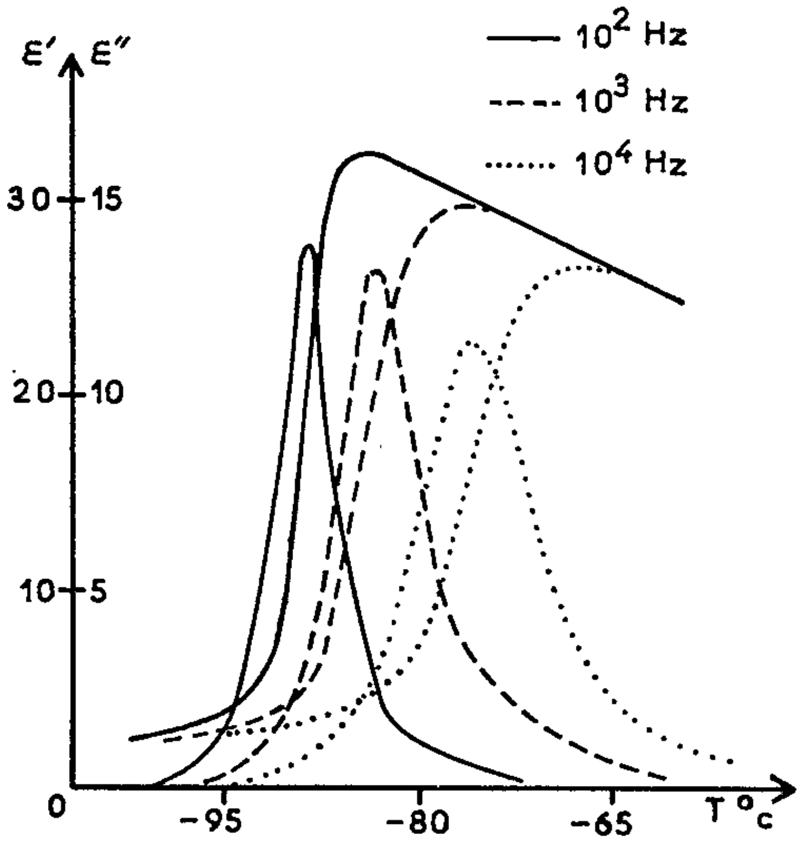


Fig. 2a : $CH_3-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$

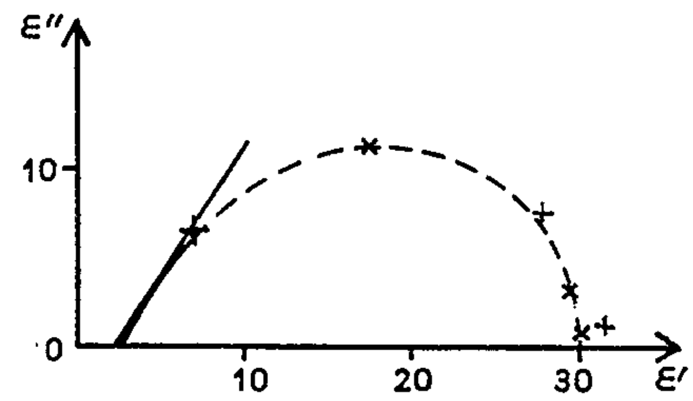


Fig. 2b : $CH_3-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$

× T = −75,5°c
+ T = −80 °c

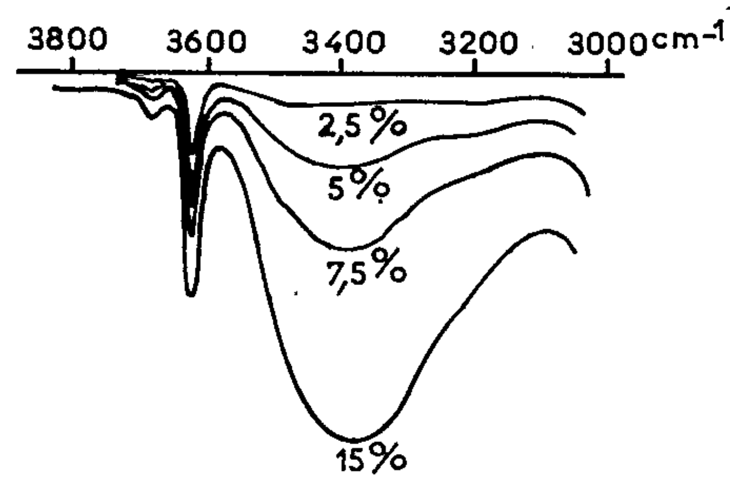


Fig. 3a : $(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$

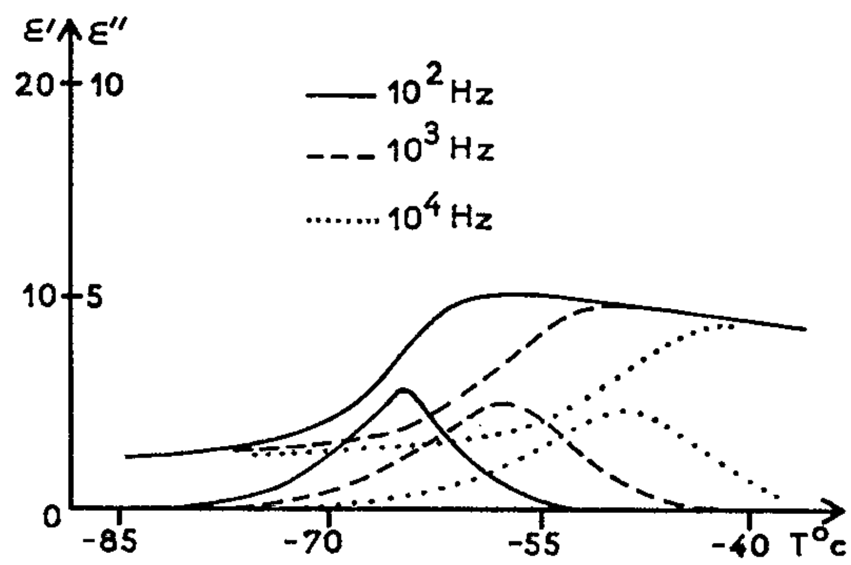


Fig. 3b : $(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$

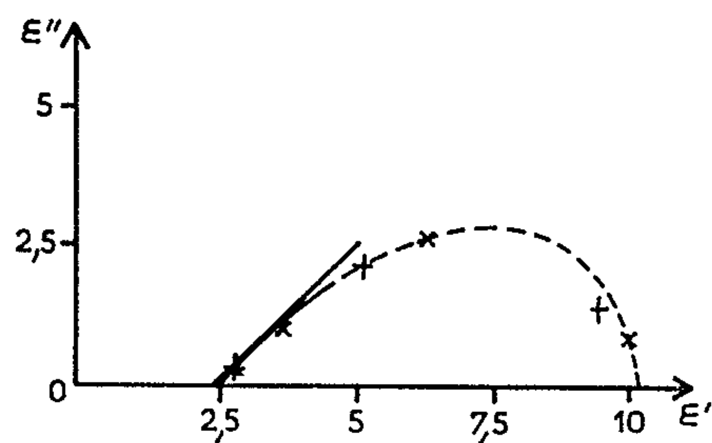


Fig. 3c : $(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$

× T = −58°c, + T = −52°c

métrique, ce qui est dû à l'existence de plusieurs types d'association. Le spectre du produit pur montre qu'il est presque entièrement associé.

L'absorption diélectrique (*fig.* 1 *a*) est caractéristique d'un produit vitrifié qui donne au réchauffement un liquide surfondu ($\varepsilon'' \simeq 19$, à 200 Hz), puis recristallise. La température de vitrification déterminée par analyse thermique différentielle, est compatible avec les données diélectriques (*fig.* 1 *a*) : $T_v \simeq -138°C$. Celle de recristallisation est comprise entre -100 et $-97°C$ et celle de fusion voisine de $-69°C$. Nous avons tracé un diagramme de Cole et Davidson (*fig.* 1 *b*) pour $T = -106°C$ en tenant compte des points obtenus pour des températures voisines. Il conduit à $\beta \simeq 0,67$. Si l'on relie la fréquence d'absorption à la température par $\nu_c = A \exp(-U/kT)$, l'énergie d'activation est élevée : $U \simeq 1$ eV, $\log_{10} A \simeq 33$. Nous attribuons l'existence de la vitrification et de la surfusion à l'augmentation du nombre d'isomères de rotation et à la polymérisation.

3° — $R = H$; $R' = CHX - CH_3$. — *a.* $X = Br$: La vitrification de ce produit est aisée à obtenir, sans doute par suite de l'allongement de la chaîne R'; mieux, au réchauffement, la recristallisation ne s'est pas produite. Nous avons trouvé $\beta \simeq 0,50$; $U \simeq 1,16$ eV et $\log_{10} A \simeq 40$. Si nous devons faire sur la pureté du produit les mêmes remarques que pour le bromure déjà décrit, l'intensité de l'absorption montre que l'ensemble des molécules participe à l'absorption dipolaire.

b. $X = OH$: Les propriétés de l'alcool [3] sont voisines de celles du bromure; on doit tenir compte, en outre, de la polymérisation et de la rotation de l'hydroxyle [4] comme le montre le spectre infrarouge. Le produit vitrifie et ne recristallise pas (*fig.* 2 *a*). L'intensité inférieure de l'absorption par rapport à l'alcool précédent peut être attribuée à l'augmentation de la masse moléculaire. A $T = -75,5°C$, $\beta \simeq 0,63$ (*fig.* 2 *b*); $U \simeq 1,45$ eV et $\log_{10} A \simeq 41$.

4° — $R = (C_2H_5)_2N$; $R' = CHOH - CH_3$ [5]. — L'introduction de la fonction amine entraîne une dissymétrie qui augmente la complexité. Par ailleurs, en plus de la liaison hydrogène $O \to H$, il doit exister des liaisons $N \to H$ intra ou extramoléculaires. Le spectre infrarouge (*fig.* 3 *a*), tracé dans la région 3 000-3 800 cm^{-1} en fonction de la concentration exprimée en grammes pour 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone, présente les mêmes caractéristiques que celui déjà décrit à propos des deux autres alcools, la bande correspondant à la liaison hydrogène vers 3 200 cm^{-1}, semblant cependant indiquer la présence d'une chélation, mais en faible proportion.

L'étude diélectrique montre qu'il y a vitrification sans recristallisation (*fig.* 3 *b*). La diminution de l'intensité de l'absorption par rapport à l'alcool 3 *b* peut être attribuée à l'augmentation de la masse moléculaire et à la diminution du moment dipolaire. A $T = -58°C$, $\beta \simeq 0,50$ (*fig.* 3 *c*), $U \simeq 1,08$ eV et $\log_{10} A \simeq 30$.

Conclusion. — Les bromures et les alcools correspondants ont des propriétés voisines. Il semble que la facilité de vitrification soit directement liée à la présence d'isomères de rotation. La liaison hydrogène ne fait que multiplier les structures en phase liquide et augmente cette facilité. Nous avons pu ainsi étudier divers bromures, alcools et un aminoalcool éthyléniques à l'état surfondu. Ils se comportent comme les halogénures d'alcoyles [1] ou les alcools surfondus [6] : valeurs élevées de A et U, représentation de $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$ par un diagramme de Cole et Davidson.

(*) Séance du 12 juillet 1965.
(1) G. Martin et J. Meinnel, *C. R. 12e Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963.
(2) N. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 314.
(3) P. Arnaud et Y. Armand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1426.
(4) P. Arnaud et Y. Armand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1547.
(5) H. Bouget, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Rennes, 1963.
(6) D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes,
Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,
Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Permittivité complexe de solutions de perchlorates dans l'éthanol.* Note (*) de MM. **Hubert Cachet, Jean-Claude Lestrade** et **Israël Epelboin**, transmise par M. Jean Wyart.

La permittivité des solutions a été mesurée en ondes décimétriques. Compte tenu de corrections de conductivité importantes, il est possible de faire apparaître un spectre de relaxation diélectrique analogue à celui du solvant, mais caractérisé par une permittivité statique qui diminue fortement avec la concentration en perchlorate.

Nous avons mesuré entre 330 et 3 300 MHz la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ de solutions de perchlorates dans l'éthanol. La méthode utilisée, qui a été décrite par ailleurs ([1]), repose sur l'étalonnage du système constitué par un condensateur de faible capacité associé à une ligne de mesures. La conductivité k, mesurée à 1 kHz au pont d'impédances, est contrôlée à chaque instant dans le condensateur. La température est stabilisée à $25 \pm 0,1^\circ C$. La teneur en eau des solutions, mesurée par la méthode de Karl Fischer, ne varie pas sensiblement au cours du temps. Elle est consignée dans le tableau ci-après, en même temps que la conductivité, pour chaque concentration en sel. On constate que si elle ne dépasse pas 0,22 mol/l dans le cas du perchlorate de lithium, elle atteint des valeurs plus élevées pour le perchlorate de magnésium, le sel utilisé n'étant pas parfaitement anhydre.

	Concentration en sel (mol/l).	Teneur en eau (mol/l).	Conductivité (mU/cm).	ε_∞.	ε_s.	λ_c (cm).
Éthanol	0	0,22	$\sim 2.10^{-3}$	4,4	24,3	31
	0	1,3	$\sim 2.10^{-3}$	4,4	25,3	28
Solutions de $Mg(ClO_4)_2$ dans l'éthanol	0,045	–	1,55	4,6	23,4	32
	0,12	0,25	2,85	4,55	22,8	34
	0,24	0,45	5,15	4,9	20,2	33
	0,40	0,75	8,4	5,1	16,1	30
	0,81	1,4	12,3	5,0	11,0	23
Solutions de $LiClO_4$ dans l'éthanol	0,125	0,22	2,6	4,5	21,6	34
	0,31	0,22	5,5	4,55	17,2	29
	0,48	0,22	7,1	4,6	15,9	29
	0,94	0,22	11,7	4,75	11,5	27

Le facteur de pertes diélectriques ε''_d s'obtient en retranchant au facteur de pertes mesuré ε'' la quantité $k/\omega\varepsilon_0$ où ω est la pulsation et $\varepsilon_0 = (1/36\,\pi)\,10^{-9}$ F/m. Cette correction de pertes ohmiques dépasse 95 % de ε'' aux fréquences les plus basses pour les solutions les plus concentrées. Néanmoins, les figures 1 et 2, relatives, l'une au perchlorate de magnésium,

l'autre au perchlorate de lithium, font apparaître une relaxation diélectrique centrée au voisinage d'une longueur d'onde caractéristique λ_c de l'ordre de 30 cm (1 GHz) comme pour le solvant. Les résultats vérifient, dans la limite des erreurs de mesure, la relation de Debye :

$$\varepsilon' - j\varepsilon''_d = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \dfrac{j\lambda_c}{\lambda}}, \tag{1}$$

où ε_∞ et ε_s sont les limites de ε' en haute et basse fréquence respectivement. Les quantités ε_s, ε_∞ et λ_c sont portées pour chaque solution dans le tableau précédent. Ce dernier donne également les résultats obtenus avec l'éthanol

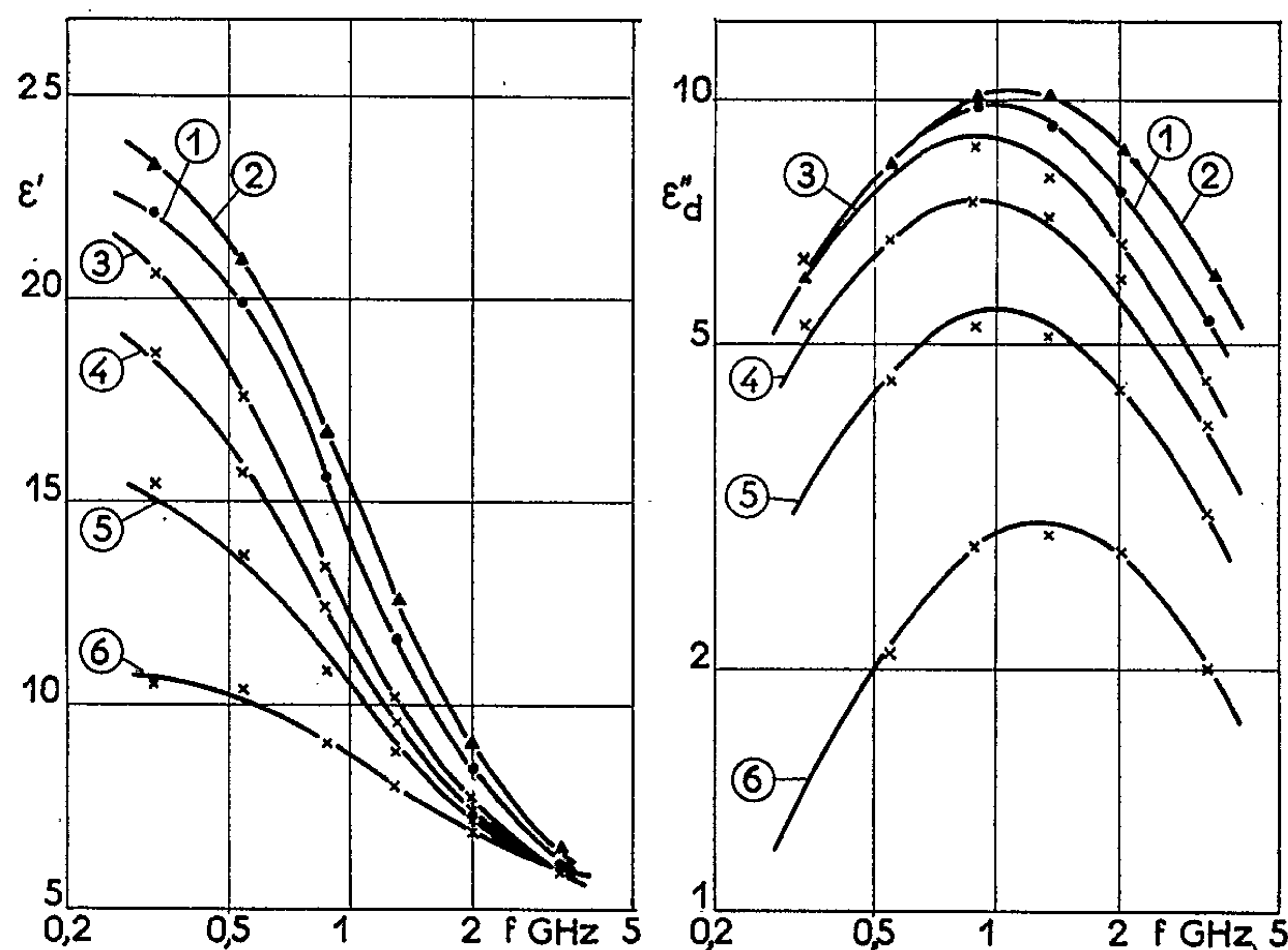


Fig. 1. — Permittivité complexe (*à gauche*, ε'; *à droite* ε''_d) en fonction de la fréquence : 1 et 2, éthanol contenant 0,22 et 1,3 mol/l d'eau; 3, 4, 5, 6, solutions de perchlorate de magnésium, aux concentrations respectives de 0,12, 0,24, 0,40 et 0,81 mol/l.

peu hydraté [1] et un éthanol dont la teneur en eau (1,3 mol/l) correspond sensiblement à celle de la solution la plus hydratée.

Nous avons aussi cherché à ajuster nos résultats à une relation de Cole et Cole :

$$\varepsilon' - j\varepsilon''_d = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\dfrac{j\lambda_c}{\lambda}\right)^{1-\alpha}} \tag{2}$$

pour mettre en évidence une éventuelle dispersion du temps de relaxation, caractérisée par une valeur non nulle de α. Une telle dispersion a été signalée pour des solutions électrolytiques aqueuses concentrées [2] mais ici, bien que la conductivité élevée rende la détermination de α incertaine, la valeur de ce paramètre ne saurait jamais dépasser 0,08. La longueur

d'onde de relaxation est relativement sensible au choix de α et, dans les cas les plus défavorables, λ_c peut s'écarter de 15 % des valeurs données dans le tableau, qui correspondent à $\alpha = 0$. Par contre, ε_∞ ne varie pas de plus de 0,2 et ε_s de 1 en valeur absolue pour un choix de α non nul compatible avec les résultats expérimentaux.

Des mesures de permittivité sur des solutions d'halogénures dans l'éthanol et le méthanol, à la longueur d'onde de 3,2 cm ([3]), avaient été interprétées par leurs auteurs en choisissant α compris entre 0,01 et 0,015 et ε_∞ égal à 4,2 dans le cas de l'éthanol. Le calcul montre toutefois que les

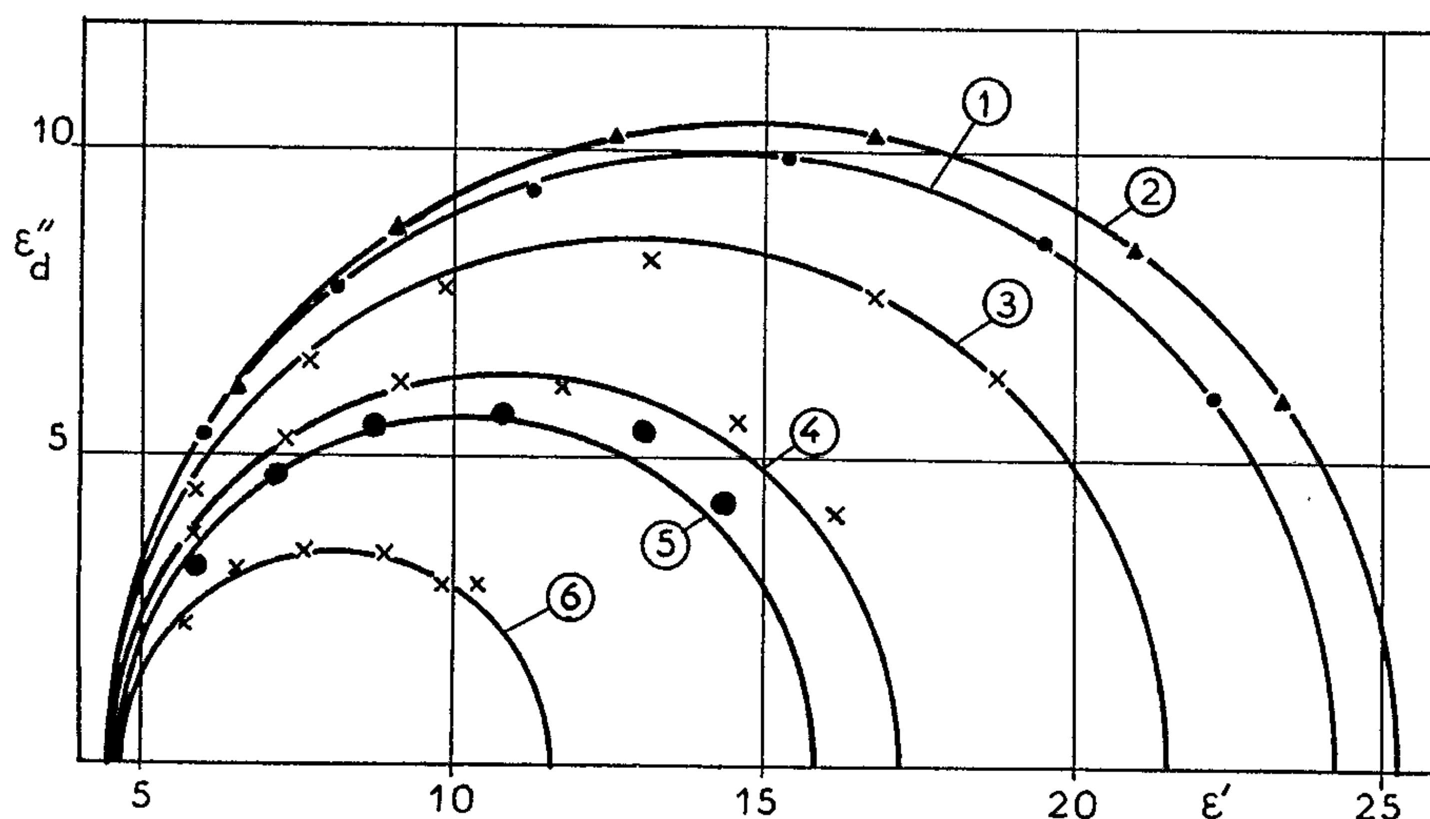


Fig. 2. — Permittivité complexe dans le plan complexe.
1 et 2, éthanol contenant 0,22 et 1,3 mol/l d'eau; 3, 4, 5, 6, solutions de perchlorate de lithium, aux concentrations respectives de 0,125, 0,31, 0,48 et 0,94 mol/l.

valeurs de ε_s et λ_c déterminées à partir de ces mesures sont extrêmement sensibles au choix de ε_∞; la détermination de ε_s, en particulier, exige une extrapolation couvrant tout le domaine de variation de ε'. Ici au contraire, les mesures ont été effectuées jusqu'à une fréquence assez basse (330 MHz) pour que les valeurs de ε_s soient peu sensibles au choix des autres paramètres.

Le trait le plus caractéristique qui résulte de ces expériences est l'abaissement important de ε_s avec la concentration en accord avec des mesures antérieures ([4]); cette variation reste sensiblement linéaire jusqu'à 0,5 mol/l. Ce comportement est le même que celui des solutions aqueuses [([2]), ([3])] et l'on peut en proposer une explication analogue ([3]). D'une part, un certain nombre de molécules du solvant, engagées dans une couche de solvatation, ne peuvent s'orienter sous l'action du champ électrique et participer à la permittivité; si l'ion ClO_4^- n'est probablement pas solvaté ([5]), des mesures de résonance magnétique nucléaire ont mis en évidence la solva-

tation de l'ion Mg^{++} dans le méthanol (6). D'autre part, la structure du solvant, qu'on caractérise généralement pour les alcools par une association en chaînes par liaison hydrogène [(7), (8)], est perturbée en présence des ions. Ces deux effets contribuent à l'abaissement de ε_s et ont permis d'interpréter de manière satisfaisante le comportement diélectrique des solutions aqueuses [(2), (3)]. Toutefois, pour ces dernières, l'ion Mg^{++} produit une diminution de ε_s bien plus accentuée que l'ion Li^{+} (3) ce qui ne semble pas être le cas des solutions étudiées ici.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) H. Cachet, J. C. Lestrade et I. Epelboin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 802.
(2) F. E. Harris et C. T. O'Konski, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 310.
(3) G. B. Hasted et G. W. Roderick, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 17.
(4) J. C. Lestrade, *Thèse*, Paris, 1959; *Rev. gén. Elec.*, 70, 1961, p. 99.
(5) E. Darmois et I. Epelboin, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 4, 1954, p. 344.
(6) J. H. Swinehart et H. Taube, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1579.
(7) G. Oster et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 175.
(8) C. Brot, *Ann. Phys.*, 13, n° 2, 1957, p. 714.

(*Laboratoire de Physique des liquides et d'Électrochimie,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

LUMINESCENCE. — *Mesure de la durée de vie de la luminescence excitonique.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine, Roland Kleim, Gérard Pfeffer** et **Bernard Meyer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures de la durée de vie de la luminescence excitonique de cristaux de chlorure de cuivre, d'iodure de plomb et d'iodure mercurique ont été effectuées. La méthode de mesure fait appel à la technique du photoélectron unique. Toutes les mesures ont été effectuées à 4,2°K.

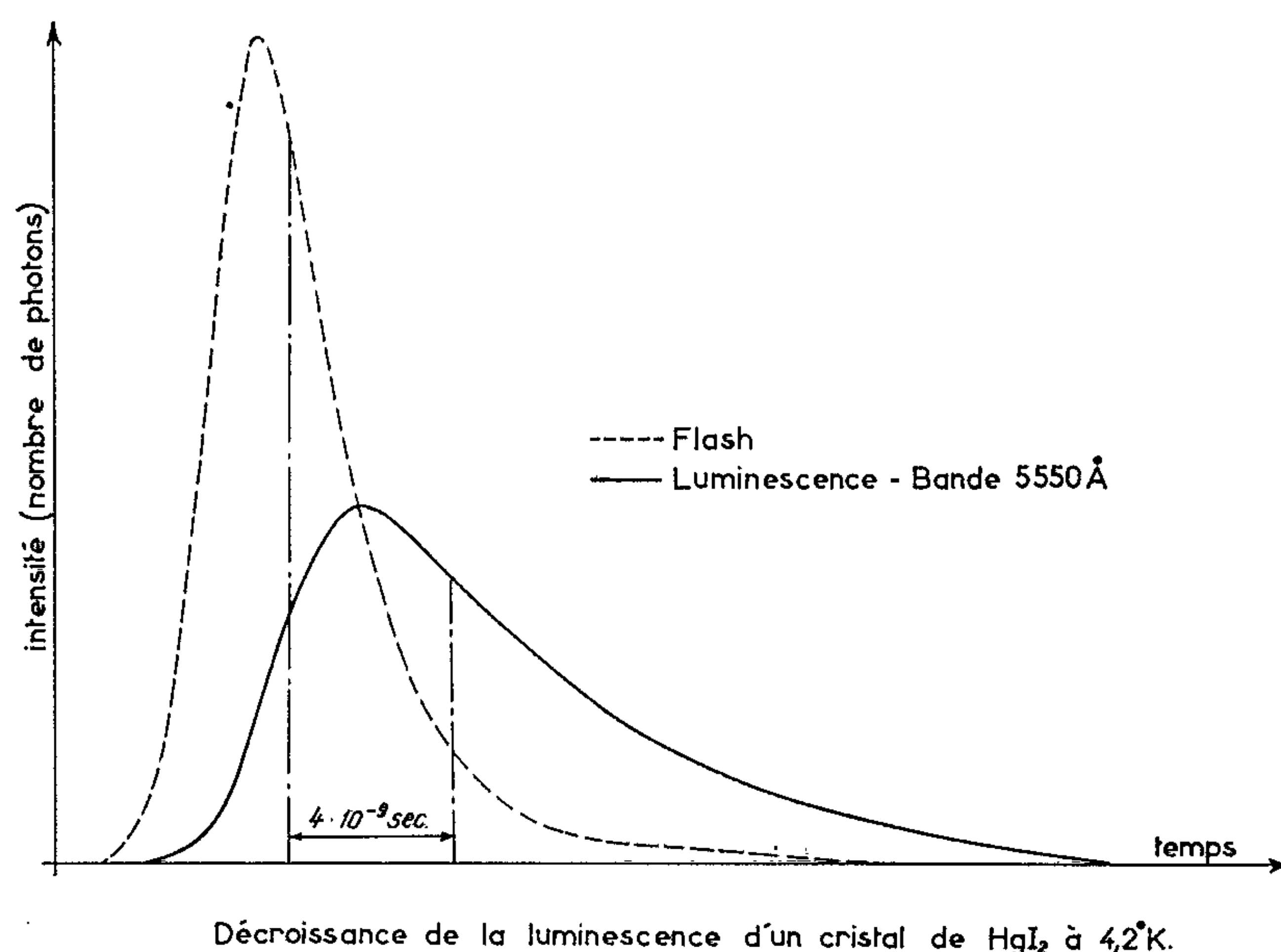
1. Introduction. — Ce travail se rapporte à la décroissance de la luminescence excitonique de cristaux de chlorure de cuivre, d'iodure mercurique rouge et d'iodure de plomb. Aux basses températures, le bord d'absorption de ces cristaux présente une structure de raies attribuées à la formation d'excitons [(1), (2), (3)]. Par excitation des cristaux dans le bord d'absorption continu, on crée des porteurs libres qui peuvent ultérieurement former des excitons. La destruction de l'exciton ainsi formé s'accompagne d'une luminescence caractérisée par un spectre de raies, et l'on peut mettre en évidence une correspondance entre les raies d'émission et celles observées en absorption. Cependant les raies d'émission sont rarement des raies de résonance. Par suite de la diffusion des porteurs avant la formation de l'exciton, on peut s'attendre à une durée de vie de la luminescence supérieure à la durée de vie réelle de l'exciton. Toutes nos mesures ont été effectuées à 4,2°K.

2. Technique expérimentale. — *a. Échantillons.* — Nous avons étudié des cristaux d'iodure mercurique rouge, d'iodure de plomb et de chlorure de cuivre. Pour HgI_2 et PbI_2, les échantillons se présentaient sous forme de couches minces monocristallines. Pour CuCl, nous avons étudié des couches sublimées. Les échantillons ont été obtenus à partir de produits spectroscopiquement purs.

b. Excitation. — La luminescence a été excitée en éclairant dans le bord d'absorption continu et en sélectionnant la bande d'excitation à l'aide de filtres interférentiels. Le spectre d'émission est indépendant de la fréquence d'excitation.

c. Principe de la mesure. — Nous avons utilisé la technique du photoélectron unique pour mesurer les constantes de temps des raies d'émission (4). L'excitation s'effectue avec une source de lumière pulsée fournissant des éclairs très brefs répétés. La lumière émise par luminescence est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur, puis détectée par un photomultiplicateur à grand gain type 56 AVP. Par une atténuation convenable, on peut détecter au maximum un seul photoélectron par éclair. La répartition statistique du nombre de photoélectrons en fonction du temps compté à partir d'un instant origine donné par la décharge du flash servant à l'excitation, donne la variation de l'intensité de la luminescence

en fonction du temps. En recevant sur la photocathode du détecteur la lumière excitatrice seule, on peut également connaître la forme de l'éclair lumineux donné par le flash. Si la durée de la luminescence est longue par rapport à celle du flash, la courbe obtenue donne directement la variation de l'intensité de l'émission en fonction du temps. Si au contraire, la durée de la luminescence reste courte, il n'est pas possible de connaître la courbe de déclin de la luminescence. Néanmoins, la courbe de luminescence est toujours décalée par rapport à celle enregistrée en recevant directement la lumière du flash sur la photocathode. La mesure du décalage des deux



Décroissance de la luminescence d'un cristal de HgI_2 à 4,2°K.

courbes fournit une mesure de la durée de vie. On montre que, pour une décroissance exponentielle de la luminescence, le décalage du barycentre des deux courbes est égal à la constante de temps de l'exponentielle.

3. Résultats expérimentaux. — Nos mesures ont été effectuées à 4,2°K, et à cette température, le spectre de photoluminescence de l'iodure mercurique rouge se compose essentiellement d'une raie intense à 5 322 Å, suivie d'une bande large vers 5 550 Å [1]. Le temps de décroissance de la raie peut être estimé à $0{,}4.10^{-9}$ s, et se situe à la limite des possibilités de mesure de l'appareillage utilisé. La durée de vie de la bande large à 5 550 Å est de 4.10^{-9} s.

Pour PbI_2, le spectre présente une raie à 4 973 Å et une bande large à 5 090 Å [2]. La durée de vie de la raie à 4 973 Å est de l'ordre de la nanoseconde, mais il s'estime difficilement avec précision, par suite de sa faible intensité. De plus, il subsiste dans la raie un fond continu dû à la bande à 5 090 Å. La durée de décroissance de la bande large est de 3.10^{-9} s. Les constantes de temps mesurées avec PbI_2 sont donc comparables à celles obtenues avec HgI_2.

Le spectre de photoluminescence du CuCl est caractérisé par trois groupes de raies ([3]), avec trois raies prépondérantes : deux raies fines à 3 873 et 3 917 Å, et une raie large à 3 898 Å.

Nous avons étudié la durée de la raie à 3 898 Å, qui est la plus intense. Elle se caractérise par une constante de temps de 10^{-9} s.

Pour déterminer les valeurs précédentes, nous avons supposé que la courbe de décroissance était exponentielle, et nous avons déterminé la constante de temps par la mesure du décalage du barycentre des courbes d'excitation et de luminescence. La figure donne un exemple de courbe expérimentale obtenue avec la méthode utilisée avec la bande à 5 550 Å de l'iodure mercurique.

4. Discussion. — Les durées de vie mesurées sont courtes. Elles ne contredisent pas l'interprétation excitonique de la luminescence. Il est à noter que l'excitation produit en premier lieu des porteurs libres qui se recombinent probablement pour donner des états liés excitoniques. La durée de vie mesurée est donc la somme des durées de vie de l'exciton et des porteurs libres. Nos mesures donnent donc une limite supérieure de la durée de vie de l'exciton.

Nous ne connaissons pas encore la durée de vie des porteurs libres dans les cristaux étudiés. Dans Cu_2O, qui ne présente pas de luminescence excitonique, elle est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} s.

Il est curieux de noter que la durée de vie déduite de la largeur des raies excitoniques d'absorption est de l'ordre de 10^{-12} s, valeur qui est certainement trop faible. On peut calculer également la durée de vie d'un état à partir de la valeur de l'intensité de l'oscillateur de la raie d'absorption; mais, en toute rigueur, ce calcul n'est valable que pour des raies de résonance. Pour HgI_2, le calcul donne des valeurs de l'ordre de 10^{-6} s, de sorte que, dans ce cas, les deux méthodes donnent des valeurs très différentes. Comme la première évaluation est certainement inférieure à la valeur vraie et que nos mesures fournissent des valeurs trop grandes, la valeur effective pourrait être intermédiaire.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) S. Nikitine et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 659. M. Sieskind, *Thèse*, Strasbourg 1960; *Revue d'Optique*, 39, n° 6, 1960, p. 239.

([2]) S. Nikitine, J. Burckel, J. Biellmann et R. Reiss, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 935.

([3]) S. Nikitine, J. Ringeissen et M. Certier, *Acta Physica Polonica*, 26, 1964, p. 745.

([4]) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche, *Électronique nucléaire*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide,*
Institut de Physique, 5, rue de l'Université, Strasbourg.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude du radical* NO_3 *dans le nitrate de sodium irradié à* 77°K. Note (*) de M. **Robert Adde**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un centre paramagnétique instable dans le nitrate de sodium irradié à 77°K. Le centre est attribué au radical NO_3. Discussion du spectre R. P. E. en fonction de la configuration électronique de NO_3.

Nous étudions actuellement les centres paramagnétiques créés dans des monocristaux de nitrate de sodium irradiés à 77°K par des électrons de 1,5 MeV. Nous rapportons ici les résultats concernant un centre instable à 77°K que nous attribuons au radical NO_3.

Nous avons résumé les caractéristiques du spectre de résonance paramagnétique de ce centre que nous désignons par A dans le tableau I. Les données des spectres de R. P. E. attribués au radical NO_3 dans les nitrates de potassium [(1), (2)], de plomb (3) et d'urée (4) irradiés ont été également rassemblées dans ce tableau. La similitude des résultats obtenus dans $NaNO_3$ et KNO_3 montre que le même centre a été observé dans ces deux nitrates. Par contre, les spectres obtenus dans $Pb(NO_3)_2$ et le nitrate d'urée sont dus à un autre centre paramagnétique B que nous avons aussi détecté dans $NaNO_3$ (tableau I). En effet l'étude des spectres de R. P. E.

Tableau I.

	Centre A.			Centre B.		
	$NaNO_3$.	KNO_3 (1).	KNO_3 (2) (*).	$Pb(NO_3)_2$ (3).	Nitrate d'urée (4).	$NaNO_3$.
$g_{\parallel}$	2,0022	2,0031	2,008	1,998	2,0066	2,0030
$g_{\perp}$	2,0217	2,0232	2,025	2,029	{ 2,0114 / 2,0203 }	2,0225
$A_{\parallel}$ (G)	4,11	4,31	3,2	0	0	0
$A_{\perp}$ (G)	3,51	3,45	3,2	0	0	0
I (G)	3,71	3,72	3,2	–	–	–
ΔH (G)	1,5	0,4	–	–	4,5	6
Irradiation	ε 1,5 MeV	^{60}Co	^{60}Co	ε 1,8 MeV	^{60}Co	ε 1,5 MeV
T_{irrad} (°K)	77	77	4	300	300	{ 77 / 300 }
Dose ($eV.g^{-1}$)	10^{18}	2.10^{19}	3.10^{18}	10^{21}	–	{ 10^{18} / 10^{20} }

(*) Ce centre a été attribué par Cummingham à $(NO_3)^{--}$.

obtenus en irradiant $NaNO_3$ à diverses températures nous a montré que les centres A et B sont de natures différentes : le centre B apparaît seulement, dans un cristal irradié à 77°K, après réchauffement à 300°K, alors que le centre A disparaît totalement en quelques heures dans un cristal irradié et maintenu à 77°K. Le radical NO_3 est très instable à 300°K;

il a été obtenu par photolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium et de cérium [5] et a dans ces conditions une durée de vie de l'ordre de 200 μs. Or le centre B est stable dans $NaNO_3$ jusqu'à 400°K; il n'est pas un produit primaire d'irradiation et les faibles concentrations obtenues montrent que son mécanisme de formation est complexe. Aucune justification ne permet donc de l'attribuer à NO_3 contrairement au centre A dont nous allons maintenant discuter les caractéristiques.

1. *Création et annihilation du centre* A. — L'irradiation de $NaNO_3$ à 77°K crée un nombre de centres A par seconde très élevé; en supposant l'efficacité du bombardement électronique égale à 100 %, on trouve une énergie de formation de l'ordre de 10 eV. Les autres centres paramagnétiques créés simultanément ont une énergie de formation 10 à 100 fois plus grande. Le centre A apparaît également par irradiation à 4°K [2]; il est stable à cette température. Par contre dans $NaNO_3$ à 77°K, nous avons mesuré une demi-durée de vie variant de 3 à 5 mn suivant les échantillons. Ces caractéristiques montrent qu'il est un produit primaire de l'irradiation et a un mécanisme de formation simple. Le radical NO_3, résultat de la perte d'un électron par un ion NO_3^- sous l'effet des radiations ionisantes, explique bien ces propriétés.

2. *Forme de symétrie du spectre R. P. E.* — L'interaction du champ cristallin de $NaNO_3$ (symétrie D_{3d}^6) ou KNO_3 (symétrie D_{2h}^{16}) avec le centre A est très faible puisque les spectres observés dans ces deux nitrates sont pratiquement identiques. Le centre A est donc un radical libre ou un ion radical. La structure de triplet du spectre est due à une faible interaction hyperfine avec un seul noyau d'azote ($I_{N^{14}} = 1$). Chaque centre est donc formé par action des radiations ionisantes sur un seul ion NO_3^-.

A 77°K, le spectre a la symétrie axiale; l'axe de symétrie est parallèle à l'axe ternaire de NO_3^-. Cette symétrie, qui a également été observée dans KNO_3 à 4°K [2], est donc bien celle du centre et ne peut être la conséquence de réorientations rapides telles que celles du radical NO_2 piégé dans $NaNO_3$, au-dessus de 100°K [6]. Parmi les divers centres qui peuvent être produits à partir d'un ion NO_3^-, seul le radical NO_3 a une configuration électronique permettant une explication satisfaisante de la symétrie et de la structure hyperfine du spectre de R. P. E.

3. *Configuration électronique du radical* NO_3. — Walsh [7] a montré que le radical NO_3 devait avoir, comme l'ion NO_3^-, la symétrie D_{3h} et a rangé ses orbitales moléculaires de valence dans l'ordre d'énergie croissante suivant :

$$(S_1 S_2 S_3)^6 (1 a'_1)^2 (1 e')^4 (1 a''_2)^2 (1 e'')^4 (2 e')^4 (1 a'_2)^1 (2 a''_2)^0, \quad {}^2A'_2.$$

Les trois orbitales $1 e''$, $2 e'$, $1 a'_2$ sont de caractère π et essentiellement localisées sur les oxygènes de NO_3; l'ordre de ces orbitales dont les énergies sont très voisines est toutefois incertain [(8), (9)].

4. *Constantes d'interaction hyperfine du centre* A. — L'électron apparié de NO_3 étant dans une orbitale π localisée sur les oxygènes, la densité de spin électronique est nulle sur le noyau d'azote et le spectre de R. P. E. ne devrait pas présenter d'interaction hyperfine isotrope. La valeur $I = 3{,}7$ gauss que nous avons mesurée n'est cependant pas en contradiction avec l'interprétation du centre A. Elle s'explique de façon analogue à l'interaction hyperfine des protons observée dans les radicaux aromatiques à électrons π. Par interaction d'échange électronique σ-π, un faible pourcentage de configurations excitées dans lesquelles l'électron impair est une orbitale à caractère σ de NO_3 contribue à l'état fondamental assurant ainsi une densité de spin non nulle sur le noyau d'azote.

5. *Interprétation du tenseur g.* — L'orbitale moléculaire de NO_3, contenant l'électron non apparié peut être 1 e'', 2 e' ou 1 a'_2. L'état fondamental du radical est alors respectivement $^2E''$, $^2E'$ ou $^2A'_2$.

Si l'état fondamental est $^2E''$ ou $^2E'$, il a une dégénérescence orbitale double, qui est en principe levée par effet Jahn-Teller. Comme les orbitales 1 e'', 1 e' sont non liantes et participent donc très peu aux forces de liaison du radical, on peut estimer que les effets de distorsion sont faibles par rapport aux amplitudes de point zéro des modes normaux de vibration et que l'état fondamental conserve sa dégénérescence. Ce phénomène a été montré pour l'ion radical $C_6H_6^-$ [10] dont la dégénérescence orbitale n'est levée que par interaction avec un solvant polaire. La dégénérescence orbitale du radical NO_3 peut être levée par le champ cristallin lorsqu'il est observé dans KNO_3 (symétrie D_{2h}^{16}) mais non dans $NaNO_3$ (symétrie D_{3d}). Les composantes du tenseur g, $g_{\parallel} = g_z$ le long de l'axe ternaire Oz de NO_3 et $g_{\perp} = g_x = g_y$ perpendiculaire à cet axe, sont pratiquement identiques dans les deux cristaux. Nous pensons donc que l'hypothèse d'un état fondamental $^2E''$ ou $^2E'$ n'est pas fondée.

Par contre les valeurs de g s'expliquent bien si l'état fondamental du radical est l'état non dégénéré $^2A'_2$. Dans le groupe de symétrie D_{3h}, la composante l_z du moment angulaire se transforme suivant la représentation irréductible A'_2 et les composantes l_x et l_y suivant E''. Lorsque le champ magnétique H_0 est parallèle à Oz, l_z a seulement des éléments de matrice non nuls entre l'état fondamental $^2A'_2$ et les états excités de symétrie A_1; ces états ont des énergies d'excitation élevées et l'on a donc $\Delta_{g_z} \sim 0$. Lorsque H_0 est perpendiculaire à Oz, l_x et l_y ont des éléments de matrice non nuls entre $^2A'_2$ et les états excités de symétrie E''; l'état E'' le plus bas correspond à la promotion d'un électron de l'orbitale 1 e'' à l'orbital 1 a'_2; ces orbitales ont des énergies voisines ce qui explique la valeur $\Delta g_{\perp} > 0$ observée. Le calcul explicite de $\Delta g_{\perp}$ [11] permet d'évaluer l'énergie de la transition 1 $e'' \to 1$ a'_2 : $E \sim 0{,}95$ eV.

Conclusion. — Les résultats précédents montrent que le radical NO_3 permet l'interprétation satisfaisante des propriétés du centre A. Il serait cependant nécessaire de pouvoir corréler le spectre de R. P. E. avec le

spectre d'absorption optique du centre, puisque le radical NO_3 présente une bande d'absorption caractéristique à 6 650 Å. D'autre part des expériences d'Endor semblent indispensables pour déterminer la structure du centre B.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. LIVINGSTON et H. ZELDES, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 4011.
(2) J. CUNNINGHAM, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 779.
(3) R. M. GOLDING et M. HENCHMAN, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1554.
(4) G. W. CHANTRY et coll., *Molecular Physics*, 1962, p. 589.
(5) T. W. MARTIN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 113.
(6) R. ADDE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2781.
(7) A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2301.
(8) K. L. MC EWEN, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 547.
(9) E. V. SAYRE, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 73.
(10) H. M. MC CONNELL et coll., *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1.
(11) A. J. STONE, *Proc. Roy. Soc.*, A 271, 1963, p. 424.

(*Institut d'Électronique, Bâtiment* 220,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude du dichroïsme circulaire magnétique dans la bande* K *des centres colorés dans* RbCl, RbBr *et* KCl. Note (*) de MM. **Yves Merle d'Aubigné** et **Jacques Gareyte**, transmise par M. Louis Néel.

Le dichroïsme circulaire magnétique dans la bande K des centres colorés a été mesuré dans les cristaux de RbCl, RbBr et KCl. Les résultats expérimentaux s'interprètent bien, à condition d'admettre un fort mélange des états K avec le premier état excité du centre F.

L'origine de la bande K, faible absorption observée sur le flanc bleu de la bande F des halogénures alcalins [(1), (2)] a fait l'objet de nombreuses hypothèses [(3), (4)]. Stungis et coll. (5) ont montré expérimentalement que son intensité est liée au taux d'impuretés du cristal. Ces auteurs suggèrent deux hypothèses : 1° la bande K serait due à une impureté commune à tous les halogénures alcalins; 2° la présence d'une impureté au voisinage du centre F pourrait modifier le spectre de celui-ci et favoriser les transitions donnant lieu à la bande K. Les mesures de dichroïsme circulaire qui seront décrites, montrent d'une part que la bande K est bien due aux centres F eux-mêmes, d'autre part que le, ou les états K sont fortement mélangés au premier état excité du centre F, probablement par les vibrations du réseau.

Méthodes et résultats expérimentaux. — Les centres F ont été préparés par addition, par la méthode de Van Doorn. A la sortie du four les cristaux étaient « trempés » dans un jet d'azote afin d'éviter la formation de centres colloïdaux. Ceux-ci possèdent en effet des bandes d'absorption sous les bandes F et K. Les échantillons dont l'absorption dans les bandes M et R était supérieure à 1/30 de celle dans la bande F ont été éliminés. L'étude du dichroïsme circulaire a été effectuée par la méthode précédemment utilisée pour la bande F [(6), (7)]. On mesure la variation Δk de l'absorption de la lumière circulaire droite lorsqu'on applique un champ magnétique, l'échantillon étant maintenu à basse température. On a observé que cette variation d'absorption s'effectue avec une constante de temps égale à T_1, le temps de relaxation mesuré pour les centres F. L'absorption dans la bande K est donc bien due aux centres F.

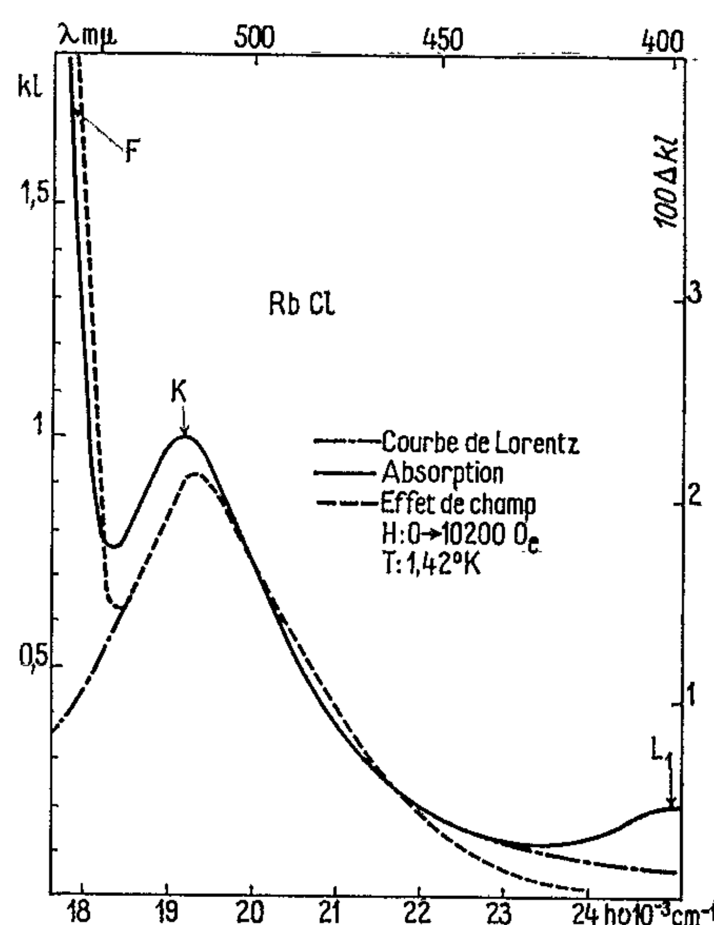
D'autre part, pour des températures comprises entre 1,3 et 2,15°K, la variation Δk de l'absorption est proportionnelle à $\text{th}(g\beta H/2\,KT)$ c'est-à-dire à la différence $\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}$ des populations des sous-niveaux $+1/2$ et $-1/2$ du fondamental (g, facteur de décomposition spectrale dans le fondamental; β, magnéton de Bohr; K, constante de Boltzmann). On peut

donc ([6]) calculer les coefficients d'absorption $k_{1/2}$ et $k_{-1/2}$ à partir de chacun de ces sous-niveaux

$$\frac{1}{2}\left(k_{\frac{1}{2}}+k_{-\frac{1}{2}}\right)=k(\mathrm{H}=0), \tag{1}$$

$$\frac{1}{2}\left(k_{-\frac{1}{2}}-k_{+\frac{1}{2}}\right)=\frac{\Delta k(\mathrm{H}, \mathrm{T})}{\operatorname{th}\frac{g\beta\mathrm{H}}{2\mathrm{KT}}}. \tag{2}$$

Les mesures ont été effectuées pour RbCl, RbBr et KCl. La figure montre l'absorption k en lumière circulaire droite, et sa variation Δk lorsqu'on applique un champ magnétique de 10 200 Oe, pour RbCl. Dans



la région où la bande F ne recouvre pas la bande K, la variation d'absorption Δk est sensiblement proportionnelle à l'absorption. Dans les autres halogénures alcalins étudiés, la bande K est moins intense ou moins bien résolue, et il est plus difficile de déterminer sa forme exacte. L'effet conserve cependant la même allure. Les expériences effectuées sur des échantillons moins concentrés montrent d'autre part que conformément aux prévision de H. Henry et coll. ([8]), la variation algébrique $\Delta A_F + \Delta A_K$ de la somme des aires ([11]) des bandes F et K est nulle.

Discussion. — La bande K a été attribuée par Mott et Gurney ([3]) à des transitions permises vers des niveaux excités supérieurs de type p (ou Γ''_4 dans le groupe du cube). Au contraire, les calculs basés sur un modèle d'orbitales moléculaires ([4]) permettent de prévoir l'existence d'un niveau de symétrie Γ^g_1. La transition serait rendue permise par les distorsions du réseau, qui mélangent cet état au premier état excité Γ''_4.

Les expériences de dichroïsme circulaire s'interprètent bien suivant ce dernier modèle. Les mélanges de l'état K de type Γ''_1 avec les différents états orbitaux $|\Gamma''_4, x\rangle$, $|\Gamma''_4, y\rangle$, $|\Gamma''_4, z\rangle$ du premier niveau Γ_4 sont proportionnels aux éléments de matrice $\langle \Gamma_4, x | \mathcal{H}_{eR} | K \rangle$, $\langle \Gamma_4, y | \mathcal{H}_{eR} | K \rangle$ et $\langle \Gamma_4, z | \mathcal{H}_{eR} | K \rangle$ qui par raison de symétrie sont tous égaux; il n'est pas nécessaire de préciser la forme de l'hamiltonien de couplage avec les déformations du réseau $\mathcal{H}_{eR}$. Appliquant la méthode des moments [8] au cas particulier d'une transition interdite au premier ordre, on calcule la variation relative $\Delta A/A$ de l'aire de la bande K en présence d'un champ magnétique H,

$$\frac{\Delta A}{A} = -\,\mathrm{th}\frac{g\beta H}{2KT}\,\frac{2}{3}\,\frac{\Delta}{E_K - E_F}, \tag{3}$$

Δ, séparation des niveaux Γ''_6 et Γ''_8, due au couplage spin-orbite dans le premier état excité Γ''_4;

E_K et E_F, énergie des niveaux K et Γ''_4.

Ce résultat peut être compris intuitivement, le mélange de l'état K avec le niveau Γ''_6 plus proche, est le plus important. Or en lumière circulaire droite, la seule transition permise vers ce niveau se fait à partir du sous-niveau $-1/2$ du fondamental. L'absorption dans la bande K augmente donc, lorsque le champ magnétique est appliqué de façon à augmenter la population du sous-niveau $-1/2$.

Dans la mesure où, dans toute la bande, Δk est porportionnel à k, on doit avoir $\Delta A/A = \Delta k\,[(\nu)]/[k(\nu)]$ donc d'après (1), (2) et (3),

$$\frac{k_{\frac{1}{2}} - k_{-\frac{1}{2}}}{k_{\frac{1}{2}} + k_{-\frac{1}{2}}} = \frac{2}{3}\,\frac{\Delta}{E_K - E_F}. \tag{4}$$

On a porté dans le tableau I les valeurs mesurées et calculées de $(k_{1/2} - k_{-1/2})/(k_{1/2} + k_{-1/2})$ pour les trois halogénures alcalins étudiés. Étant donné l'incertitude dans la mesure de l'absorption dans la bande K et dans la détermination de Δ, l'accord est relativement bon.

TABLEAU I.

	RbCl.	RbBr.	KCl.
$-\coth\frac{g\beta H}{2KT}\,\frac{\Delta k}{k} = \frac{k_{\frac{1}{2}} - k_{-\frac{1}{2}}}{k_{\frac{1}{2}} + k_{-\frac{1}{2}}}$	0,053	0,087	0,013
$-\frac{2}{3}\,\frac{\Delta}{E_K - E_F}$ (*)	0,048	0,075	0,017

(*) Les valeurs de Δ utilisées sont tirées des références [7] et [9].

Remarque. — 1° On aboutirait au même résultat si la bande K était due à des transitions vers un ou plusieurs niveaux de symétrie Γ_1, Γ_2, Γ_3 ou Γ_5 (interdites en l'absence de distorsions). Les variations de l'absorption en lumière polarisée rectilignement sous l'action d'une contrainte semblent d'ailleurs prouver que le niveau K possède une dégénérescence orbitale [10] (donc est de type $\Gamma_3\,\Gamma_4$ ou Γ_5).

2° Si la bande K était due à des transitions permises vers des niveaux de type Γ_4'' fortement mélangés au premier état excité, la variation d'absorption Δk aurait la même forme $\Delta k(\mathrm{H}, \mathrm{T}) = \alpha k \,\mathrm{th}(g\beta \mathrm{H}/2\,\mathrm{KT})$ où α est un facteur de réduction inférieur à 1. Si le mélange est suffisamment important, α peut être seulement légèrement inférieur à 1. La précision des mesures de dichroïsme circulaire n'est pas suffisante pour éliminer définitivement cette hypothèse.

3° La nature de l'interaction avec le réseau, qui permet le mélange des états, n'a pas été spécifiée; il peut s'agir de contraintes locales, ou plus probablement des vibrations du réseau. La symétrie des modes de vibrations qui interviennent est différente de celle des modes qui contribuent à l'élargissement de la bande F. Leurs fréquences propres seraient élevées, puisque l'intensité et la largeur de la bande K n'augmentent pas à haute température. On peut d'ailleurs remarquer que la bande K a une forme de Lorentz; le processus d'élargissement est donc probablement différent de celui dans la bande F.

Conclusion. — On a étudié le dichroïsme circulaire dans la bande K de RbCl, RbBr et KCl. Le signal dans la bande K apparaît avec le même temps de relaxation que dans la bande F ce qui confirme que la bande K est due à un niveau excité du centre F. On a montré que le dichroïsme circulaire est proportionnel à l'absorption. Les résultats expérimentaux s'interprètent bien si l'on admet que les états K sont fortement mélangés au premier état excité du centre F par les distorsions du réseau.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) F. G. KLEINSCHROD, *Gött. Nach.*, 3, 1939, p. 143.
(2) F. LUTY, *Z. Physik*, 160, 1960, p. 1.
(3) N. F. MOTT et R. W. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, New York, 1940.
(4) R. F. WOOD, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 202.
(5) G. E. STUNGIS, J. J. MACKHAM et G. A. NOBLE, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3634.
(6) N. V. KARLOV, J. MARGERIE et Y. MERLE D'AUBIGNÉ, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 717.
(7) J. GAREYTE et Y. MERLE D'AUBIGNÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6393.
(8) C. H. HENRY, S. E. SCHNATTERLY et C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, 137, 1965, A 583.
(9) R. ROMESTAIN et J. MARGERIE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 525.
(10) S. E. SCHNATTERLY, Communication privée.
(11) Plus précisément de l'aire comprise sous la courbe donnant la probabilité de transition induite par la lumière de nombre d'onde ν qui est reliée à l'absorption $k(\nu)$ par la formule $\mathrm{A} = \int [k(\nu)/\nu]\,d\nu$.

(*Laboratoire de Physique générale* et *A.L.C.A.T.E.L.*, *Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Application de la spectrométrie α à la mesure de faibles coefficients de diffusion; cas du bioxyde d'uranium.* Note (*) de MM. **Jean-François Marin** et **Henri Michaud**, transmise par M. Louis Néel.

L'analyse spectrométrique du rayonnement α émis par une couche mince radioactive, permet, dans certaines conditions, l'étude de l'évolution des profils de concentration en cours de diffusion. On a montré par cette méthode que le coefficient d'autodiffusion de l'uranium est très faible dans le bioxyde stœchiométrique (5.10^{-16} $cm^2.s^{-1}$ à 1700°C), beaucoup plus important dans UO_2 surstœchiométrique, la diffusion s'accompagnant dans ce cas d'une volatilisation considérable.

L'étude de l'autodiffusion sur dépôts minces de traceurs radioactifs par les méthodes classiques de comptage α s'avère délicate lorsque la profondeur de la zone de diffusion devient du même ordre de grandeur que le parcours des particules dans le solide considéré. Si l'on procède par sectionnement, on est en effet limité par la définition du comptage

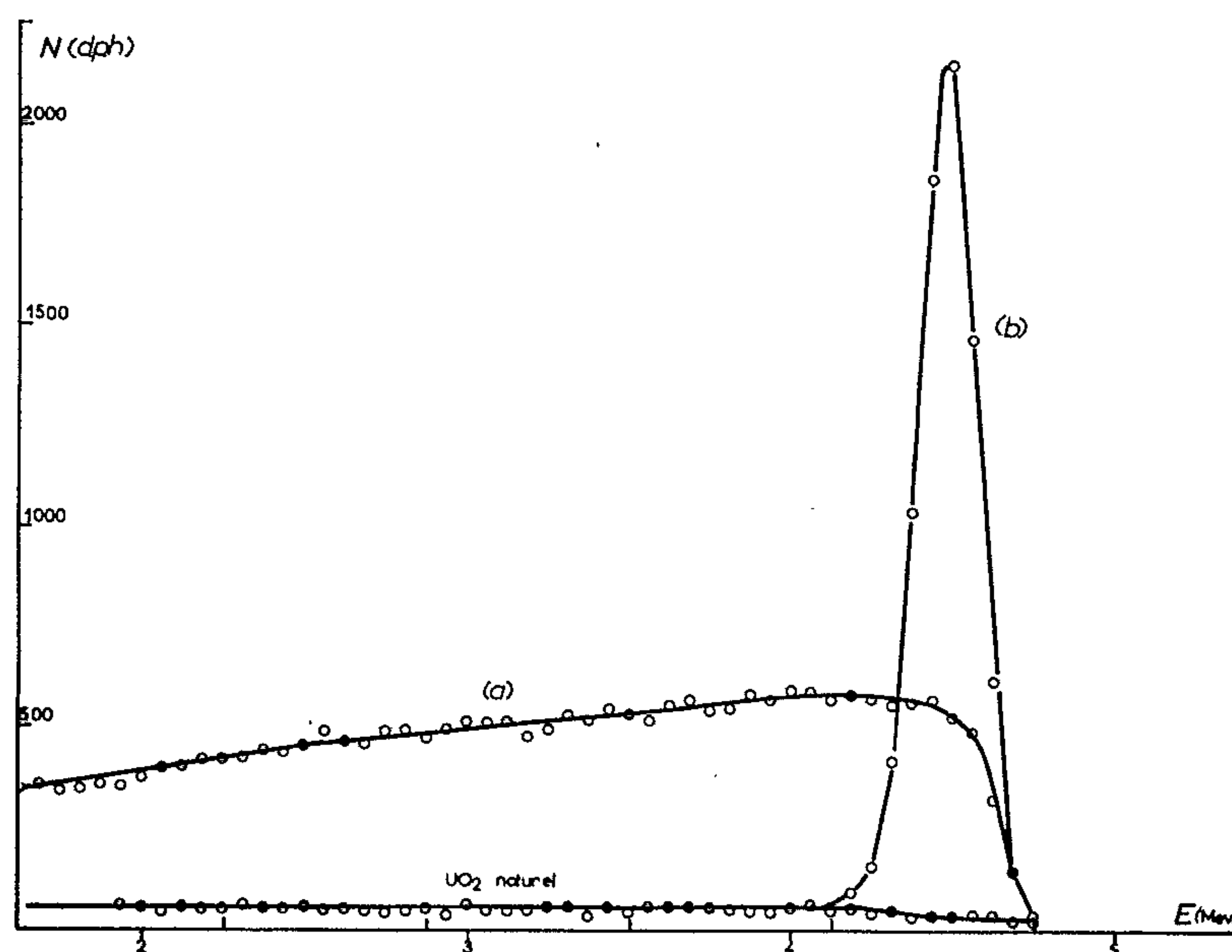


Fig. 1.

superficiel et la finesse des abrasions à réaliser. D'autre part, dans la méthode de décroissance superficielle, le rôle des phénomènes parasites n'est pas toujours contrôlable et l'analyse des résultats repose sur des hypothèses difficiles à vérifier.

Pour remédier aux limitations de ces méthodes, nous nous sommes proposé de déterminer directement les profils de diffusion par la mesure du spectre d'énergie des particules α émergeant de la surface d'un couple

de diffusion. On y parvient en isolant par deux diaphragmes le rayonnement émis dans le vide, normalement à la surface de l'échantillon, et en l'analysant sur un détecteur à barrière de surface à haute résolution. Un sélecteur permet de compter le nombre de particules arrêtées par le détecteur et situées dans un canal d'énergie donnée. On peut alors obtenir directement un profil de concentration en particules marquées à partir du spectre observé, en associant une profondeur d'émission à l'énergie restante mesurée, celle-ci étant d'autant plus faible que le rayonnement provient de zones plus profondes de l'échantillon.

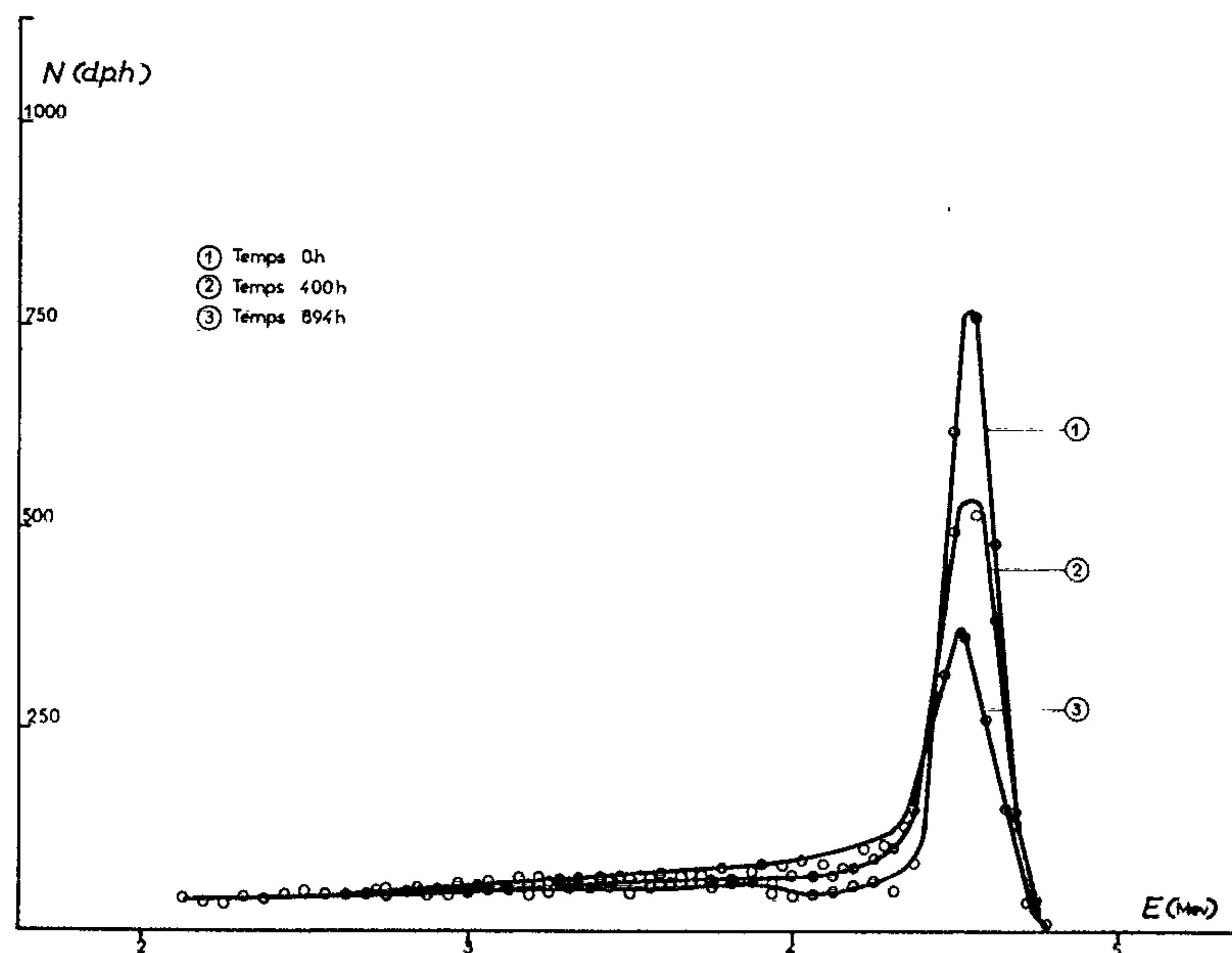


Fig. 2.

La figure 1 montre le type de spectres obtenus avec des échantillons de bioxyde d'uranium stœchiométrique, soit massif enrichi à 20 % en ^{235}U (*a*), soit en couche mince, de l'ordre du micron, enrichi à 90 %, déposé sur du bioxyde naturel (*b*).

Ces spectres, tout en traduisant l'aspect qualitatif des profils de concentration étudiés, mettent en évidence la déformation de ces profils, déformation due principalement à la dispersion dans la diminution d'énergie subie au cours du passage à travers une certaine épaisseur du matériau (« straggling »). D'autres effets contribuent également à cette déformation, mais de façon beaucoup moins notable : dispersion dans l'angle solide d'émission, limite de résolution du détecteur, multiplicité des raies spectrales des différents isotopes de l'uranium.

L'effet de « straggling » peut toutefois être analysé et compensé en exprimant le profil spectral sous la forme

$$N(x) = \int_0^R C(y)\, L(xy)\, dy, \tag{1}$$

où

N (x) est la hauteur du spectre à la valeur E de l'énergie correspondant théoriquement à une profondeur d'émission x;

C (y) est la concentration en isotope actif à la profondeur y;

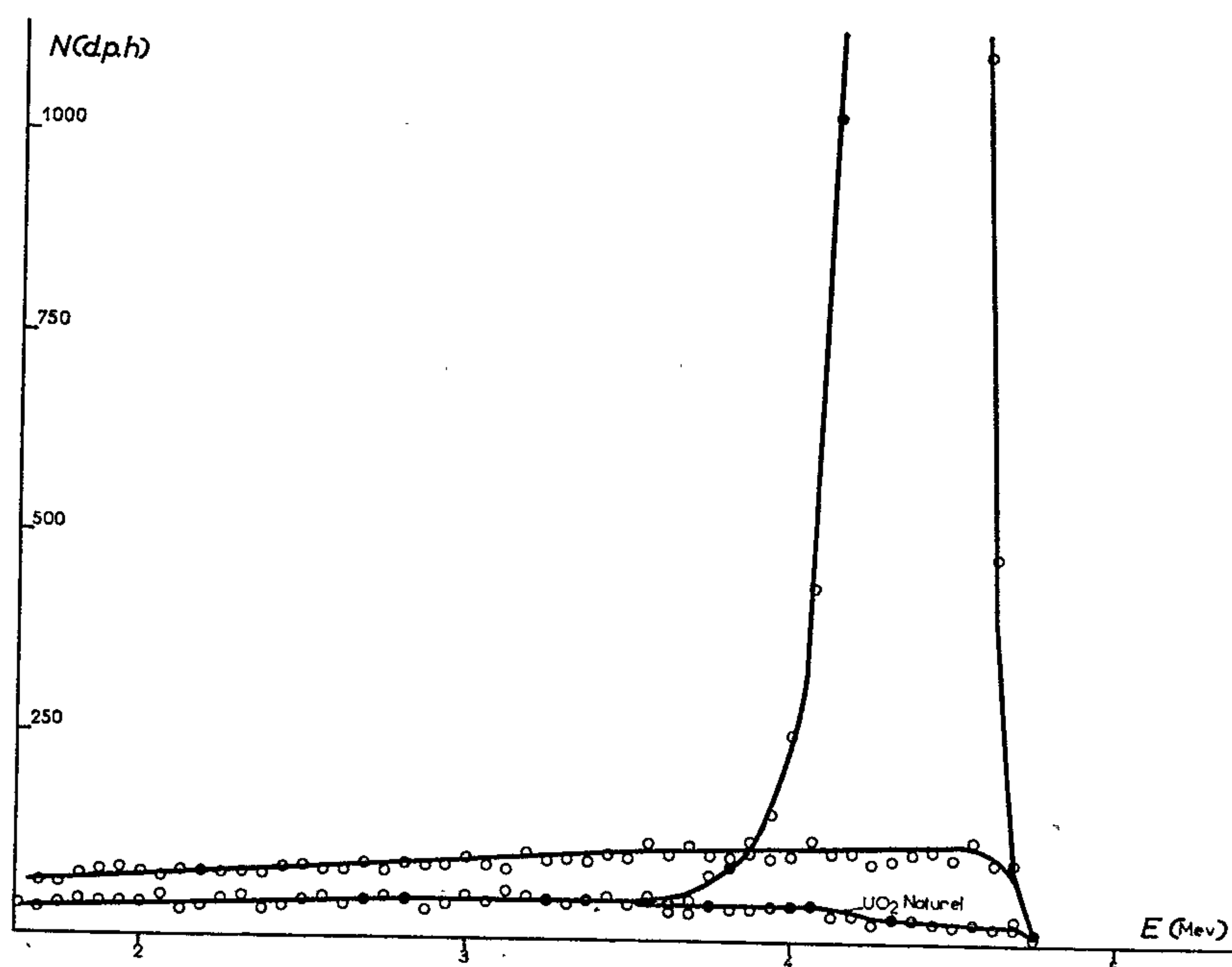


Fig. 3.

L (xy) est une fonction caractérisant la contribution en x de la couche active en y;

R est le parcours du rayonnement dans le solide considéré.

On détermine expérimentalement $L(xy)$ en étudiant les déformations successives du spectre d'une couche mince active après passage à travers des épaisseurs croissantes du même matériau inactif. On peut alors calculer $C(y)$ par inversion de l'équation (1). Pour simplifier, on remplace d'ailleurs en général le solide inactif par des écrans ralentisseurs supposés équivalents : feuilles métalliques minces ou volume d'air à pression déterminée.

Dans le cadre des études en cours sur l'autodiffusion de l'uranium dans les composés réfractaires de l'uranium, nous donnerons ici deux exemples qualitatifs des résultats obtenus par cette méthode :

La figure 2 montre l'évolution d'un profil de diffusion de l'uranium dans le bioxyde UO_2 stœchiométrique, traité à 1700° en atmosphère

d'argon purifié sur vapeurs de magnésium, en présence de graphite et de tantale, pendant des durées t allant jusqu'à trois mois. On voit que la profondeur de diffusion atteint au plus 2 μ en fin de traitement, ce qui indique que le coefficient de diffusion n'excède pas $5.10^{-16}\,cm^2.s^{-1}$, valeur très inférieure à celles indiquées jusqu'ici dans la littérature [1] (environ $10^{-13}\,cm^2.s^{-1}$ à cette température).

Au contraire, dans le cas du bioxyde surstœchiométrique UO_{2+x} ($x = 0,115$), traité à 1700° dans son atmosphère d'équilibre (argon + 500.10^{-6} d'oxygène), le profil de diffusion est pratiquement « étalé » après un jour de traitement (*fig.* 3). Signalons que dans ce dernier cas, une volatilisation considérable, de plusieurs milligrammes par centimètre carré et par heure, se produit [2]. La méthode de décroissance superficielle ne permet plus alors de suivre quantitativement la diffusion, ni même d'en établir l'existence. L'examen du spectre, par contre, prouve ici l'importance de cette diffusion. Il peut même permettre, dans certains cas, de déterminer les parts respectives de la volatilisation et de la diffusion dans la décroissance de l'activité superficielle mesurée.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A. B. Auskern et J. Belle, *J. Mat. Nucl.*, 3, n° 3, 1961, p. 311.
(2) A. T. Chapman et R. E. Meadows, *Rapport O. R. N. L.*, 3587, 1964.

(*Section de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude aux rayons X de couches superficielles de xantates par la méthode du cylindre tangent rotatif.* Note (*) de MM. **Enzio Ferroni** et **Gianfranco Rovida**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a étudié la formation en fonction du temps et l'orientation de couches superficielles de xantates de plomb sur ce métal et sur PbS, en utilisant le spectrographe à cylindre tangent rotatif réalisé par J.-J. Trillat. Les couches, qui sont formées par attaque de solutions aqueuses de xantates alcalins, sont formées de plans à grande distance réticulaire, parallèles à la surface cylindrique. La distance réticulaire varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique du xantate, à partir du *n*-propyl jusqu'au laurylxantate.

Parmi les applications techniques des xantates, l'une des plus importantes est leur emploi comme réactifs collecteurs dans la flottation des minerais. Le mécanisme d'action de ces réactifs à l'interphase solide-liquide a été étudié par de nombreux auteurs [(1), (2)].

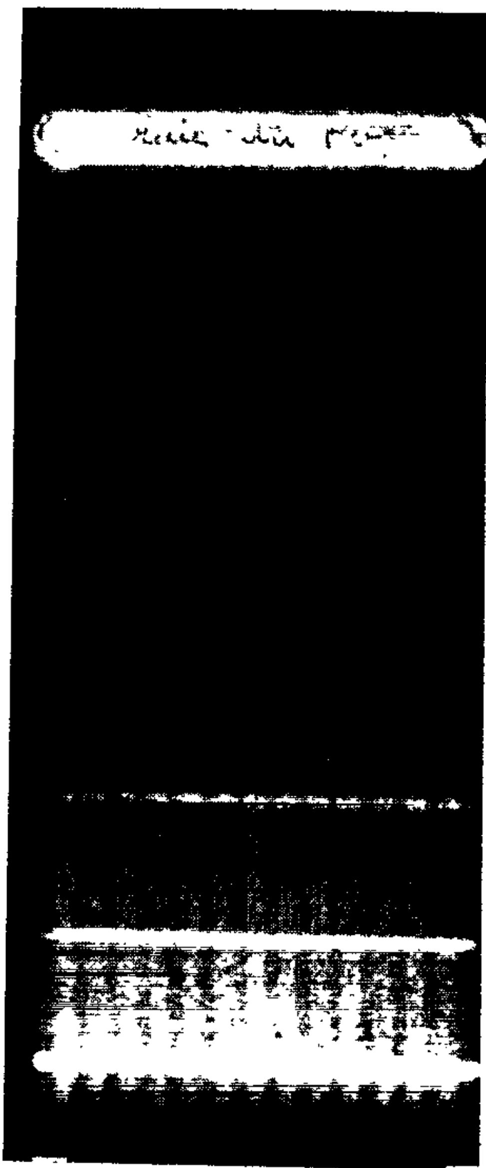


Fig. 1.



Fig. 2.

Nous avons songé à utiliser pour l'étude de ce problème une méthode décrite par J.-J. Trillat.

Celui-ci a décrit et réalisé un spectrographe à rayons X, basé sur l'emploi d'un cylindre tangent rotatif (3) et qui permet l'enregistrement continu des raies de diffraction : ceci est réalisé en plaçant devant le film

photographique une fente verticale qui délimite sur le film même un étroit diagramme de diffraction; par déplacement du film, à des temps déterminés par un mécanisme réglable, on peut obtenir plusieurs diagrammes successifs.

Dans ce dispositif, on peut faire tourner un cylindre du matériel qu'on doit étudier dans la solution d'attaque, et en même temps explorer par les rayons X ce qui se passe sur la surface du cylindre ([4]).

Nous avons étudié par cette méthode l'action de solutions aqueuses de xantates de potassium sur du plomb et sur PbS. Nous avons utilisé des cylindres en plomb et des cylindres en verre recouverts de PbS évaporé sous vide. Les xantates de potassium ont été préparés dans notre Laboratoire; leurs solutions aqueuses, dont les concentrations variaient entre 2-5.10^{-3} moles/l, ont été utilisées tout de suite après leur préparation.

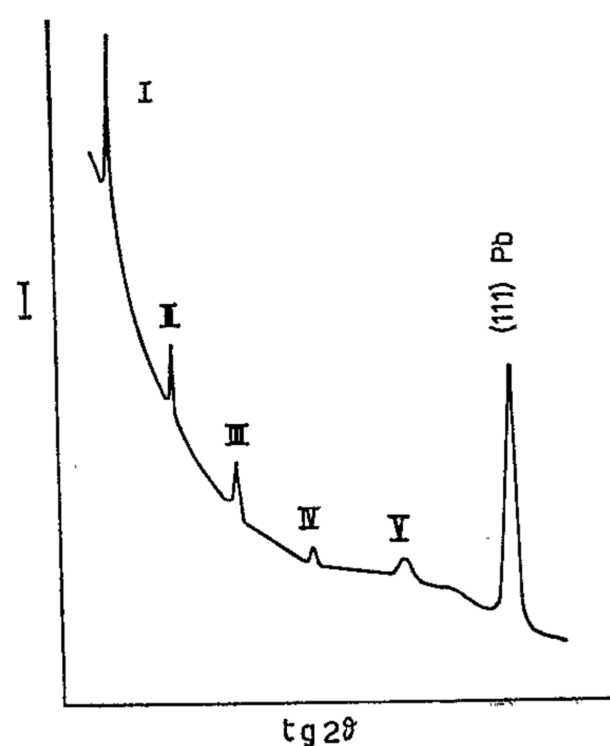


Fig. 3.

La figure 1 montre la séquence des diagrammes qu'on a obtenus en enregistrant, par poses successives de 20 mn, ce qui se passe pendant l'attaque d'une solution de *n*-amylxantate de potassium sur un cylindre en plomb tournant à 20 t/mn, à la température ambiante; on a utilisé le rayonnement K du chrome et un collimateur à fente parallèle à la génératrice du cylindre. Les diagrammes sont caractérisés par la présence de la raie (111) du plomb (*en haut*, très intense) et d'une suite régulière de raies qui correspondent aux réflexions d'ordres successifs sur des plans à grande distance réticulaire parallèles à la surface; l'équidistance de ces plans, dans le cas du *n*-amylxantate, est de 17,7 Å. L'orientation des plans est démontrée par le diagramme de la figure 2 qui a été réalisé en plaçant le film devant la fente; ce diagramme peut être interprété comme ceux obtenus par J. J. Trillat dans ses travaux sur les savons métalliques ([4]).

La figure 3 donne un exemple des courbes d'intensité enregistrées sur les diagrammes relatifs à l'attaque du plomb; I, II, III, ... sont les ordres

successifs de réflexion sur les plans du xantate orientés parallèlement à la surface (ici *n*-butylxantate).

Les distances réticulaires D des strates orientées, mesurées pour les couches d'attaque de différents xantates, sont indiquées dans le tableau suivant : On y voit que D varie avec le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne *n*-aliphatique du xantate. Cette variation est linéaire à partir du *n*-propyl; pour le méthyl et l'éthylxantate, de chaîne trop courte, on observe des valeurs de D qui ne s'alignent pas exactement sur la droite des xantates supérieurs. Ces résultats confirment donc la loi générale énoncée autrefois par J.-J. Trillat dès 1926 ([5]).

R-xantate R =	Nombre d'atomes de C dans la chaîne aliphatique.	D (Å).
Méthyl	1	9,5
Éthyl............	2	10,6
n-propyl.........	3	14,5
n-butyl..........	4	16,7
n-amyl..........	5	17,8
n-octyl..........	8	23,5
n-nonyl..........	9	25,8
Lauryl..........	12	30,8

Pour l'éthylxantate de plomb, on peut constater l'existence de deux séries de raies qui apparaissent successivement : la première, qui apparaît avec D = 12,3 Å, s'affaiblit après quelques dizaines de minutes pour être remplacée par la deuxième avec D = 10,6 Å, qui ne varie plus par la suite; l'expérience est tout à fait reproductible. Pour le méthylxantate, on observe une seule série (D = 9,5 Å) dès le commencement de la réaction, comme pour tous les autres xantates examinés.

Nous avons étudié aussi l'attaque des mêmes réactifs, cette fois au contact de PbS déposé par évaporation sous vide sur des cylindres en verre. Sur les diagrammes successifs obtenus avec le *n*-amylxantate sur PbS, on peut constater, outre les raies du PbS, la même série de raies (D = 17,8 Å) qu'on observait pour l'attaque sur plomb dans les mêmes conditions (*fig.* 1). Là aussi, ces couches sont formées de molécules parfaitement orientées.

Les résultats obtenus montrent que, dans le cas des xantates supérieurs, à partir du *n*-propyl, les molécules des xantates de plomb formées par attaque superficielle, se disposent avec une même orientation par rapport à la surface, quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique. Pour le méthyl et l'éthylxantate, les molécules s'orientent d'une façon différente de celles des autres xantates; comme l'avait montré J.-J. Trillat ([5]) pour les acides gras et leurs savons, on peut attribuer cela à la longueur très courte de ces molécules qui ne permet pas leur orientation normale.

Dans le cas de l'éthylxantate, le changement des raies en fonction du temps peut être interprété par un changement d'orientation des molécules pendant l'attaque (polymorphisme).

En conclusion, nous pensons que la méthode de J.-J. Trillat peut donner des renseignements importants sur ces couches d'attaque, en ce qui concerne leur orientation et leur développement en fonction du temps et par conséquent apporter une contribution à l'étude du problème de la flottation. Nous étudions actuellement par cette méthode l'action de la concentration et du pH de la solution d'attaque, l'influence de la présence d'autres substances dans la solution et des gaz, ainsi que de la température sur la vitesse de formation de ces couches.

M. J.-J. Trillat nous a conseillé et nous a donné la possibilité de réaliser un exemplaire de son appareil qui, nous le pensons, permet de résoudre de nombreux autres problèmes.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) G. W. Poling et J. Leja, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2121.
(2) H. Hagihara, H. Uchikoshi et S. Yamashita, *Proc. II th International Congress of Surface Activity*, London, III, 1957, p. 343-348.
(3) J. J. Trillat, *Comptes rendus*, 242, 1956; p. 3089, *Rev. d'Optique*, 1956, p. 532.
(4) J. J. Trillat, S. Barbezat et A. Jacquot, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 71; *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 1957, p. 67-79.
(5) J. J. Trillat, *Ann. Phys.*, juillet-août 1926. (*Thèse de Doctorat.*)

(*Istituto Chimico della Facoltà di Scienze dell'Università di Cagliari, Italie.*)

Remarques sur la Note précédente,

par M. Jean-Jacques Trillat.

L'intéressant travail de MM. Ferroni et Rovida apporte une confirmation nouvelle aux résultats que j'avais obtenus antérieurement (linéarité de la loi d'accroissement de la distance réticulaire en fonction du nombre d'atomes de carbone — orientation en feuillets parallèles à un support — possibilité d'étude cinétique de la formation de couches d'attaque superficielles et de leur polymorphisme, etc.). Il est à souhaiter que cette méthode soit aussi utilisée dans d'autres cas (étude de l'oxydation, de la carburation, de l'hydratation ou déshydratation, etc.).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solutions aqueuses sursaturées de saccharose. Détermination des énergies d'activation à partir des mesures de viscosité.* Note (*) de M. **Nicolas Tikhomiroff** et Mlle **Christiane Chabas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'un de nous avait signalé dans une Note précédente ([1]) que la viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose présentait des variations anormales au cours de la période de précristallisation. Une nouvelle étude a permis de préciser ces résultats et de déterminer les énergies d'activation de ces solutions.

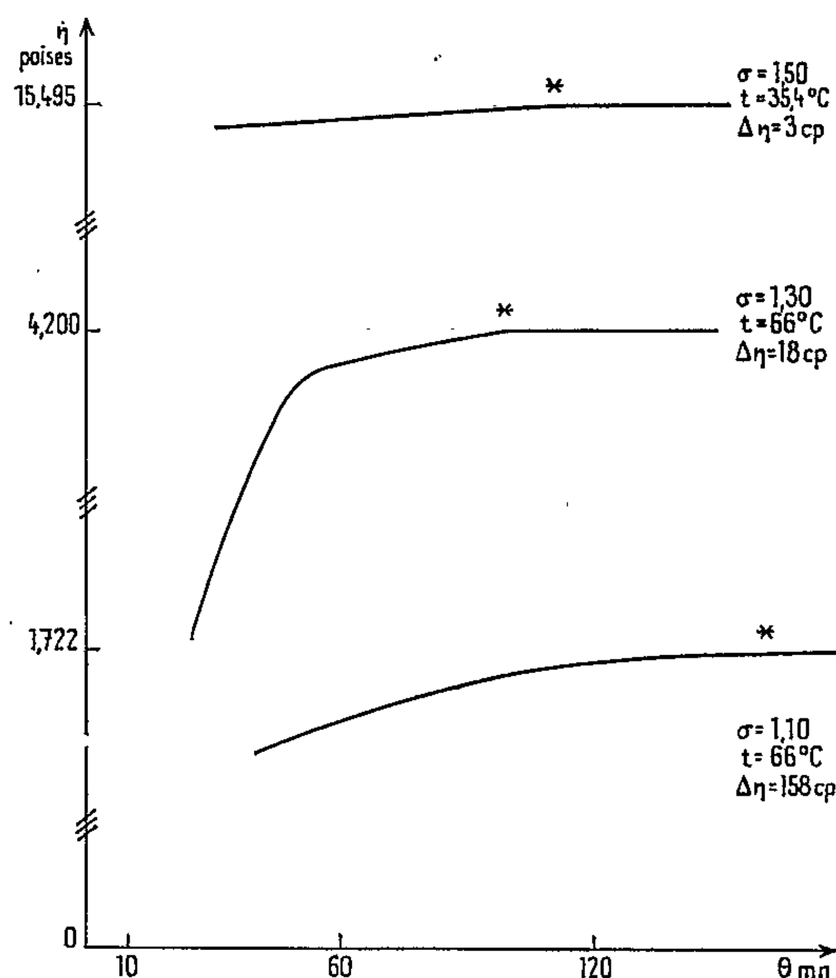


Fig. 1. — Variation de la viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction du temps.

Mode opératoire. — Toutes les solutions sont préparées rigoureusement dans les mêmes conditions qui sont celles que nous avons indiquées dans la Note ([1]). L'ensemble des résultats constitue un travail homogène, mais valables pour ces conditions opératoires.

Nous avons utilisé un viscosimètre à capillaire dont les diamètres ont été choisis de telle sorte que le temps d'écoulement soit de 3 mn environ. Les températures ont été maintenues constantes à l'aide de liquides thermostatiques. Les sursaturations des solutions étudiées étaient les suivantes : 1,00, 1,10, 1,30, 1,50, 1,70 et nous avons opéré à 20, 27, 46,3, 52,5, 56,3, 66 et 80°C. L'écart entre les températures extrêmes au cours d'une mesure a toujours été inférieur à 0,05°C.

RÉSULTATS OBTENUS. — *a. Variation de la viscosité, à température et sursaturation constantes, en fonction de l'âge de la solution.* — Pour une température et une sursaturation déterminée, la courbe donnant la viscosité en fonction de l'âge de la solution, se compose de deux parties : une première partie ascendante correspondant à une augmentation de la viscosité et une deuxième partie constituée par un palier dont le début coïncide avec l'apparition de la cristallisation. La partie ascendante correspond au temps d'induction, l'allure de cette partie dépend de la sursaturation (*fig.* 1).

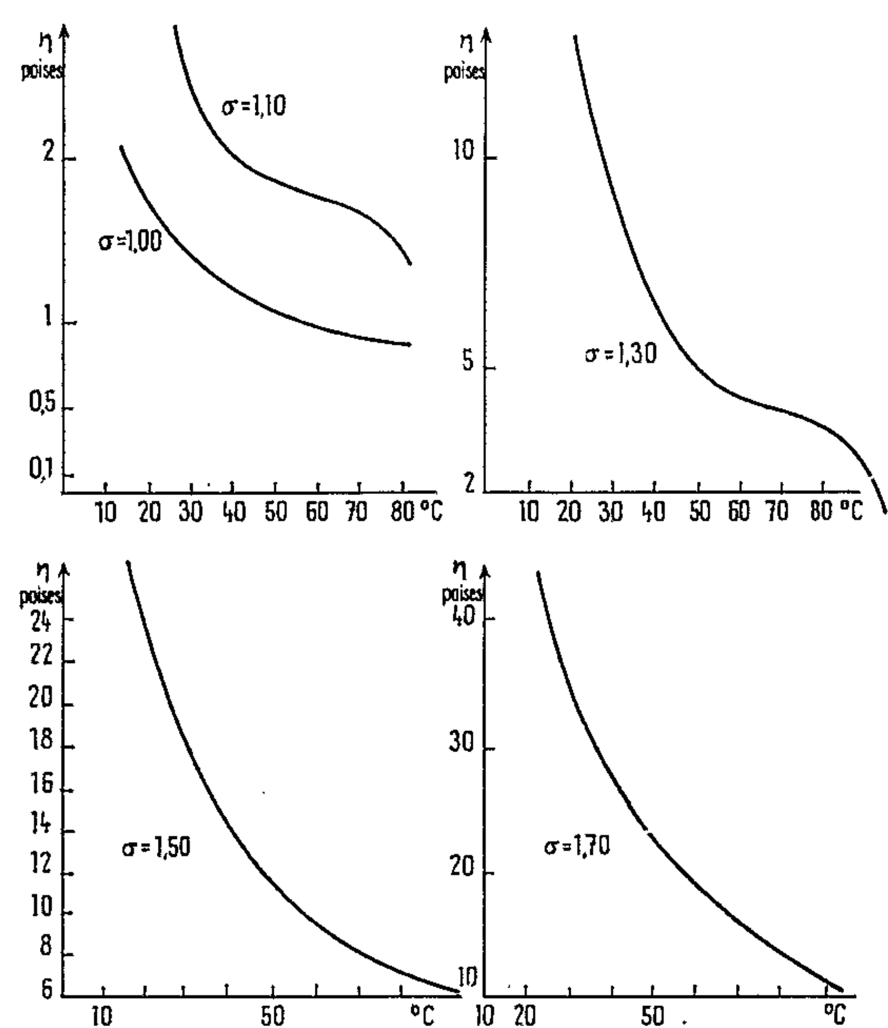


Fig. 2. — Variation de la viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction de la température.

Il faut remarquer que, lorsque la température s'élève la variation de viscosité $\Delta\eta$ pendant le temps d'induction varie dans le même sens. Nous avons noté, ci-dessous, ces accroissements pour des solutions de $\sigma = 1{,}10$:

t (°C)	35,4	46,3	56,5	66	80
$\Delta\eta$ (Cpo)	3	5	10	18	38

b. Variation de la viscosité en fonction de la température. — Si nous traçons le graphique donnant les valeurs de la viscosité en fonction de la température nous obtenons les courbes de la figure 2. Pour les solutions saturées ($\sigma = 1{,}00$) la courbe a une allure hyperbolique. Les courbes correspondantes aux sursaturations $\sigma = 1{,}10$ et $1{,}30$ présentent chacune un point d'inflexion (à 58°C pour $\sigma = 1{,}10$ et 66°C pour $\sigma = 1{,}30$) et leur équation est de la forme $ax^3 + bx^2 + cx + d$. Dans le cas des solutions dont la sursaturation est de 1,50, la pente de la courbe s'affaiblit vers 90°C,

ce qui nous laisse penser que pour une température légèrement supérieure (qui serait de 94°C) la courbe présenterait également un point d'inflexion.

c. Variation du temps d'induction en fonction de la température. — La figure 3 représente la variation du temps d'induction en fonction de la température pour chaque sursaturation. Les courbes correspondantes aux sursaturations 1,10 et 1,30 sont d'allure parabolique et les minimums se placent respectivement à 58 et 66°C. Pour la saturation $\sigma = 1,50$, la courbe peut être assimilée à une branche de parabole, le minimum se

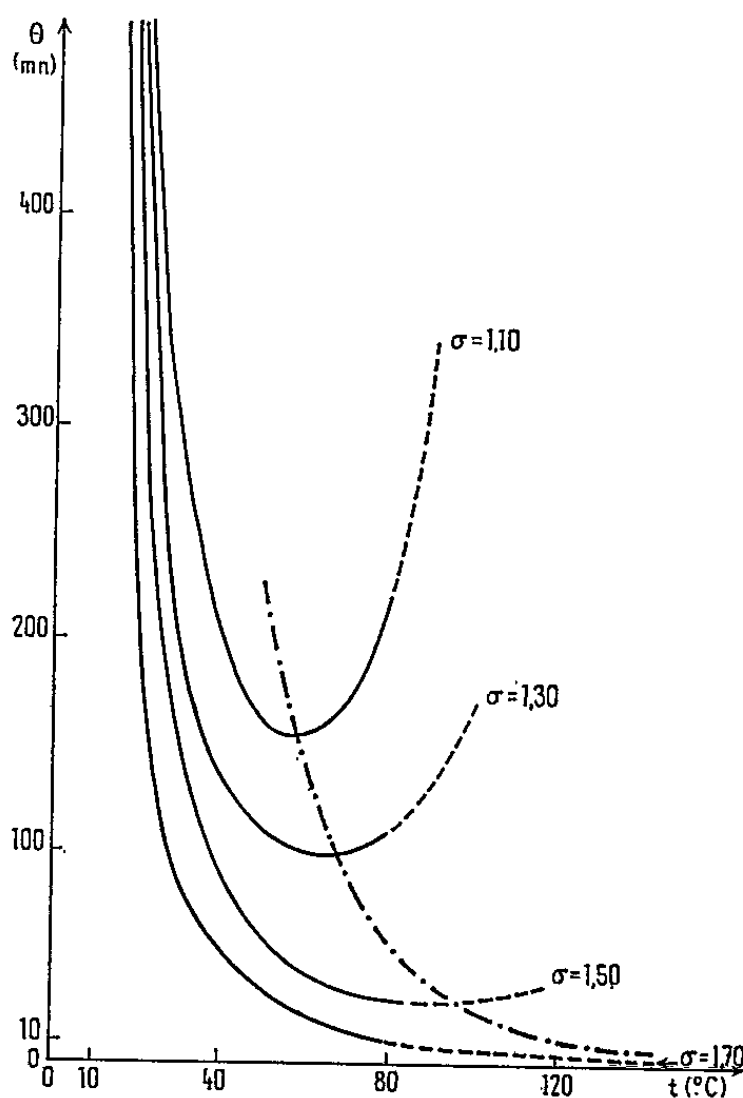


Fig. 3. — Variation du temps d'induction des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction de la température.

situerait à 94°C. Pour la saturation $\sigma = 1,70$, la courbe est une fonction décroissante et le minimum est rejeté à l'infini. L'équation relative aux $\sigma = 1,10$, $1,30$ et $1,50$ est un développement limité de la forme

$$\theta = A(1 - at + bt^2 - ct^3 + dt^4 - dt^5 + ct^6),$$

θ, temps d'induction; t, température en degrés centigrades; A est une constante qui contient la valeur de la sursaturation : elle est égale à $1,10.12.10^{-2}$ pour $\sigma = 1,10$, $1,30.4.10^{-2}$ pour $\sigma = 1,30$ et $1,50.8.10^{-3}$ pour $\sigma = 1,50$.

Pour $\sigma = 1,70$ l'équation de la courbe est $\theta_{1,70} = 1,70 \times 77.10^3 t^{2,3}$. La valeur de la sursaturation est également mise en évidence. Le lieu des minimums est une exponentielle dont l'équation est $\theta = 2200 e^{-0,046t}$. Il faut remarquer que nous pouvons avoir deux temps d'induction identiques pour deux températures différentes, la sursaturation étant constante.

Cela peut s'expliquer si l'on admet qu'il existe deux groupes de facteurs ayant, sur le temps d'induction en fonction de la température, une influence de signe opposé.

d. Énergie d'activation. — Si nous admettons la théorie de la viscosité d'Eyring, nous pouvons, à partir des mesures de viscosité que nous avons effectuées, calculer l'énergie d'activation du processus. En effet, on peut utiliser la formule de Guzmann :

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}},$$

où A est un facteur d'entropie; E_a l'énergie d'activation.

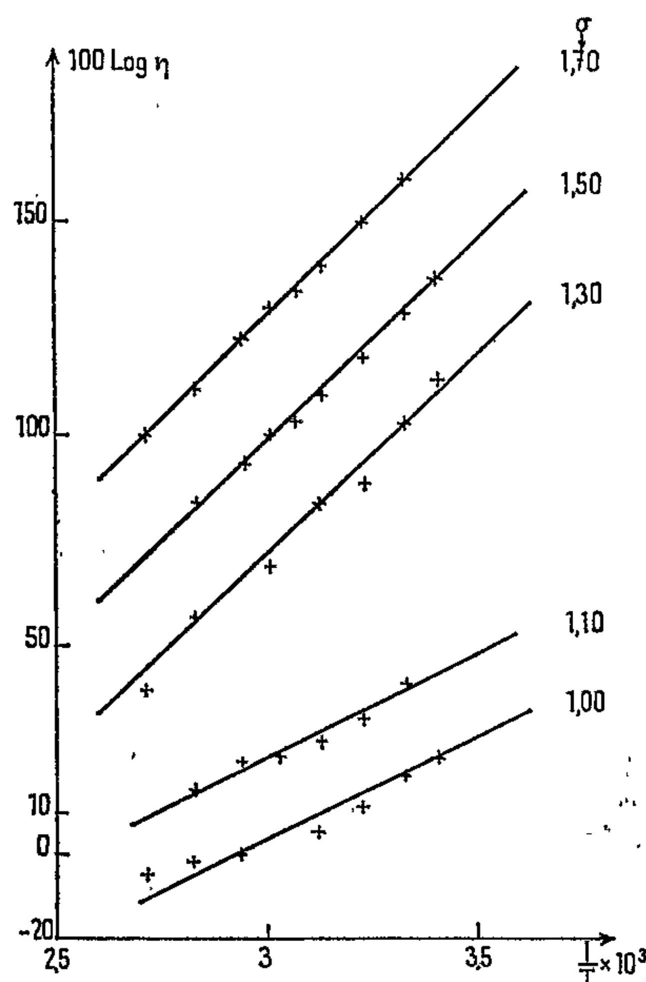


Fig. 4. — Détermination de l'Énergie d'activation à partir des mesures de viscosité.

Nous avons calculé $\log \eta = \log A + (E_a/RT)$ et tracé la courbe en donnant $\log \eta$ en fonction de $(1/T).10^3$. Nous avons obtenu une famille de droites (*fig.* 4). Pour les sursaturations $\sigma = 1{,}30$, 1,50 et 1,70, nous avons eu trois droites parallèles et pour $\sigma = 1{,}10$ et 1,30 deux droites parallèles entre elles. La valeur de E_a est proportionnelle aux coefficients angulaires de ces droites. Nous avons trouvé l'énergie d'activation égale à 4 250 cal/mol.g pour $\sigma = 1{,}00$ et 1,10 et à 7 990 cal/mol.g pour $\sigma = 1{,}30$, 1,50 et 1,70.

Conclusions. — Ces résultats semblent indiquer que pour les faibles sursaturations le processus se placerait dans un domaine de diffusion et pour les saturations élevées dans un domaine mixte, le domaine cinétique correspondant à une énergie d'activation supérieure à 10 000 cal/mol.g.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) N. Tikhomiroff, G. Pidoux et R. Filippi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3671.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur le benzo-(b)-thiophène. Étude de corrélations entre structures et spectres infrarouges dans la série du benzo-(b)-thiophène* (1). Note (*) de Mme **Andrée Cheutin**, Mlle **Marie-Louise Desvoye**, MM. **René Royer**, **Pierre Demerseman** et **Jean-Pierre Lechartier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des corrélations entre structures et spectres infrarouges pour une centaine de dérivés du benzo-(b)-thiophène diversement substitués permet de confirmer que les règles de Bellamy peuvent être utilisées pour définir les positions libres sur l'homocycle de ces composés. D'autre part, elle conduit à déceler la présence d'un groupe OR ou OAr sur l'homocycle et à déterminer si ce groupe, ou l'hydroxyle correspondant, se situe soit en position 4 ou 7, soit en position 5 ou 6.

Nous avons enregistré, dans des conditions précédemment décrites (2), les spectres infrarouges d'une centaine de dérivés du benzo-(b)-thiophène mono ou polysubstitués par divers groupements alcoyle, aryle, aralcoyle ou fonctionnel en vue de trouver des corrélations entre la structure moléculaire et les propriétés spectrophotométriques de ces composés et de déterminer si de telles corrélations confirment ou non celles qui ont été établies dans d'autres séries chimiques (3), en particulier dans le cas des dérivés correspondants du benzofuranne (4).

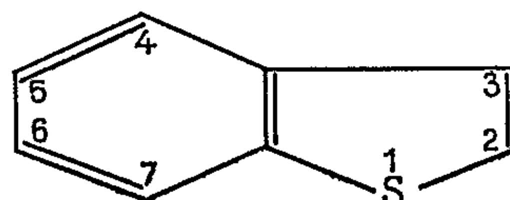
A. Région 900-650 cm^{-1}. — Les règles rapportées par Bellamy (3), qui permettent de connaître le nombre de positions adjacentes non substituées sur le noyau benzénique, s'appliquent de façon très générale à l'homocycle des benzo-(b)-thiophènes, à condition d'élargir de 10 cm^{-1} les domaines examinés, qui deviennent ainsi :

900-850 cm^{-1} pour un sommet isolé non substitué;
850-790 cm^{-1} pour deux sommets adjacents non substitués;
810-740 cm^{-1} pour trois sommets adjacents non substitués;
770-725 cm^{-1} pour quatre sommets adjacents non substitués.

Ces règles ont déjà été utilisées à maintes reprises par D. et P. Cagniant et coll. (5). Cependant, contrairement à ces auteurs, nous n'avons pas trouvé de critère sûr, ni dans cette région, ni dans une autre pour distinguer les alcoyl-2 des alcoyl-3 benzo-(b)-thiophènes. Cette divergence — parmi d'autres — s'explique peut-être par le fait que D. et P. Cagniant ont déterminé la plupart de leurs spectres dans le benzène, solvant rarement utilisé en spectroscopie infrarouge, car il présente plusieurs fortes bandes d'absorption.

Nous n'avons pas, non plus, constaté de façon systématique l'existence de la bande à 690-680 cm^{-1}, mentionnée par Derkosch (6) pour les benzo-(b)-thiophènes dont l'hétérocycle est libre, tandis que nous l'avons parfois observée pour des composés substitués en 2, en 3 ou en 2, 3.

Tableau des composés étudiés.



(Les sommets non substitués ne sont pas indiqués ci-dessous).

1.
2. OH (4)
3. OCH_3 (4)
4. $OCOCH_3$ (4)
5. $OCH(CH_3)COCH_3$ (4)
6. OH (4) $COCH_3$ (5)
7. OH (4) C_2H_5 (7)
8. OCH_3 (4) C_2H_5 (7)
9. OH (4) $COCH_3$ (7)
10. OCH_3 (4) $COCH_3$ (7)
11. OCH_3 (4) $CO(CH_2)_2CO_2H$ (7)
12. OCH_3 (4) $CO(CH_2)_2CO_2CH_3$ (7)
13. OCH_3 (4) $(CH_2)_3CO_2H$ (7)
14. C_2H_5 (2)
15. C_2H_5 (2) OH (4)
16. C_2H_5 (2) OCH_3 (4)
17. C_2H_5 (2) OCH_3 (4) $COCH_3$ (7)
18. di-C_2H_5 (2, 7) OH (4)
19. di-C_2H_5 (2, 7) OCH_3 (4)
20. $COCH_3$ (2)
21. $COCH_3$ (2) OH (4)
22. $COCH_3$ (2) OCH_3 (4)
23. CO_2H (2) OCH_3 (4)
24. $COCH_3$ (2) OCH_3 (4) C_2H_5 (7)
25. C_2H_5 (3)
26. CH_3 (3) OH (5)
27. CH_3 (3) OCH_3 (5)
28. di-CH_3 (3, 5)
29. CH_3 (3) OH (6)
30. CH_3 (3) OCH_3 (6)
31. CH_3 (3) $OCH(CH_3)COCH_3$ (6)
32. CH_3 (3) OH (7)
33. CH_3 (3) OCH_3 (7)
34. di-CH_3 (3, 7)
35. di-CH_3 (3, 7) OH (5)
36. di-CH_3 (3, 7) OCH_3 (5)
37. $COCH_3$ (3)
38. CO_2H (3) OCH_3 (4)
39. C_2H_5 (2) $COCH_3$ (3)
40. C_2H_5 (2) $CO(CH_2)_2CO_2H$ (3)
41. C_2H_5 (2) $CO(CH_2)_2CO_2CH_3$ (3)
42. CH_3 (2) C_2H_5 (3)
43. di-C_2H_5 (2, 3)
44. $COCH_3$ (2) C_2H_5 (3)
45. CHO (2) C_2H_5 (3)
46. CO_2H (2) C_2H_5 (3)
47. di-CH_3 (2, 3) OH (5)
48. di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5)
49. di-CH_3 (2, 3) $OCH(CH_3)COCH_3$ (5)
50. tri-CH_3 (2, 3, 5)
51. di-CH_3 (2, 3) OH (6)
52. di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (6)
53. di-CH_3 (2, 3) $OCH(CH_3)COCH_3$ (6)
54. di-C_2H_5 (2, 3) $(CH_2)_3CO_2H$ (6)
55. di-CH_3 (2, 3) OH (7)
56. di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (7)
57. di-CH_3 (2, 3) $OCH(CH_3)COCH_3$ (7)
58. tri-CH_3 (2, 3, 7)
59. di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (4) OH (7)
60. di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (4) OCH_3 (7)
61. di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (6) OCH_3 (7)
62. tétra-C_2H_5 (2, 3, 5, 6)
63. COC_6H_5 (2)
64. COC_6H_4OH (4') (2)
65. $COC_6H_4OCH_3$ (4') (2)
66. $CH_2C_6H_5$ (2)
67. $CH_2C_6H_4OH$ (4') (2)
68. $CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (2)
69. COC_6H_5 (3)
70. COC_6H_4OH (4') (3)
71. $COC_6H_4OCH_3$ (4') (3)
72. $CH_2C_6H_5$ (3)
73. $CH_2C_6H_4OH$ (4') (3)
74. $CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (3)
75. C_2H_5 (2) COC_6H_5 (3)
76. C_2H_5 (2) COC_6H_4OH (4') (3)
77. C_2H_5 (2) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (3)
78. C_2H_5 (2) $CH_2C_6H_5$ (3)
79. C_2H_5 (2) $CH_2C_6H_4OH$ (4') (3)
80. $COCH_3$ (2) $CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (3)
81. $CH_2C_6H_5$ (2) $COCH_3$ (3)
82. $CH_2C_6H_4OH$ (4') (2) $COCH_3$ (3)
83. $CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (2) $COCH_3$ (3)
84. COC_6H_5 (2) C_2H_5 (3)

85.	COC_6H_4OH (4') (2) C_2H_5 (3)	95.	di-C_2H_5 (2, 3) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (5)
86.	$COC_6H_4OCH_3$ (4') (2) C_2H_5 (3)	96.	di-C_2H_5 (2, 3) OH (4) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (5)
87.	$CH_2C_6H_5$ (2) C_2H_5 (3)	97.	di-C_2H_5 (2, 3) COC_6H_4OH (4') (6)
88.	$CH_2C_6H_4OH$ (4') (2) C_2H_5 (3)	98.	di-C_2H_5 (2, 3) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (6)
89.	$CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (2) C_2H_5 (3)	99.	di-C_2H_5 (2, 3) $CH_2C_6H_4OH$ (4') (6)
90.	di-$CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (2, 3)	100.	di-C_2H_5 (2, 3) $CH_2C_6H_4OCH_3$ (4') (6)
91.	di-C_2H_5 (2, 7) COC_6H_4OH (4') (3) OH (4)	101.	di-CH_3 (2, 3) OH (5) COC_6H_4OH (4') (6)
92.	di-C_2H_5 (2, 7) $CH_2C_6H_4OH$ (4') (3) OH (4)	102.	di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (6)
93.	di-C_2H_5 (2, 7) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (3) OCH_3 (4)	103.	di-CH_3 (2, 3) OH (5) COC_6H_4OH (4') (7)
94.	di-C_2H_5 (2, 3) COC_6H_4OH (4') (5)	104.	di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5) $COC_6H_4OCH_3$ (4') (7)

a. Cas des substituants non aromatiques : Les benzo-(*b*)-thiophènes dont l'homocycle n'est pas substitué ont *deux* bandes fortes ou très fortes, l'une à 770-755, l'autre à 735-725 cm^{-1}.

Si l'homocycle est substitué par un groupe OH, OR ou OAr, la présence et la nature des alcoyles sur l'hétérocycle joue un rôle : dans les domaines 850-790 et 790-740 cm^{-1}, le nombre d'ondes de la bande la plus forte est plus élevé si l'hétérocycle est méthylé ($\geqq$ 825 et 775 cm^{-1} respectivement) que s'il est libre ou éthylé ($\leqq$ 820 et 770 cm^{-1}).

b. Dans le *cas des substituants possédant un cycle aromatique*, celui-ci ajoute ses propres bandes à celles de l'homocycle.

Pour une telle substitution sur l'hétérocycle, on observe dans la région 770-700 cm^{-1} des systèmes de trois ou quatre bandes selon la nature et la position du substituant.

B. Région 1300-1000 cm^{-1}. — *a.* Pour les benzo-(*b*)-thiophènes ayant des *substituants non aromatiques*, on peut établir une distinction spectroscopique entre les composés substitués par les groupes OH, OCH_3 ou $OCH(CH_3)COCH_3$ en 4 ou en 7 d'une part et en 5 ou en 6 d'autre part, la bande la plus forte étant à 1280-1255 cm^{-1} dans le premier cas et toujours inférieure à 1240 cm^{-1} dans le second.

Les composés portant sur l'homocycle un OCH_3 ou un $OCH(CH_3)COCH_3$ ont une bande forte ou très forte à 1050-1040 cm^{-1}; cette bande, qui existe déjà dans le spectre du benzo-(*b*)-thiophène, est donc renforcée par la présence d'une liaison —OR sur l'homocycle.

b. Pour les composés ayant des substituants aromatiques, il apparaît entre 1290 et 1150 cm^{-1}, comme dans la région 900-650 cm^{-1}, des systèmes de bandes communes dont les rapports d'intensité sont identiques. De plus, on peut savoir si les groupes benzoyle, anisoyle ou *p*-hydroxybenzoyle sont en 2 ou 3 selon que la bande la plus forte se situe respectivement à 1290-1260 cm^{-1} ou à 1235-1230 cm^{-1} et à 1165-1160 cm^{-1}.

Quant aux composés portant des substituants benzyle, anisyle ou *p*-hydroxybenzyle, ils doivent être groupés seulement selon la nature du substituant, sans que la position de celui-ci semble intervenir.

C. Région 1650-1540 cm^{-1}. — *a.* Cette région donne également quelques indications sur la position des *substituants non aromatiques :* à l'inverse de ce qui se produit dans la région 1300-1000 cm^{-1}, le nombre d'ondes de la bande la plus forte est plus élevé si le groupement OH ou OR est en 6 (1610-1605 cm^{-1}) ou en 5 (1600-1595 cm^{-1}) que s'il est en 4 ou en 7 (1580-1545 cm^{-1}).

b. Les composés substitués par une chaîne benzoyle, benzyle, anisoyle ou anisyle se groupent d'après la nature du substituant aromatique, et non d'après sa position, avec des systèmes de trois bandes caractéristiques entre 1605 et 1540 cm^{-1}. On n'observe pas ces bandes lorsque le substituant est hydroxylé en position 4'.

D. Bandes C=O. — La bande qui, d'après Bellamy, doit se trouver au-dessus de 1700 cm^{-1} (ou entre 1700 et 1650 cm^{-1} en cas de conjuguaison), est située normalement pour la série des composés à substituants non aromatiques, compte tenu des cas de chélation ou d'association moléculaire.

Pour les acylbenzo-(*b*)-thiophènes formés avec des groupes benzoyle, anisoyle ou *p*-hydroxybenzoyle (hyperconjugaison), le nombre d'ondes de la bande CO est inférieur à 1650 cm^{-1}; en outre, il est toujours plus bas si le substituant est en 2 que s'il est en 3.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Article VI de la série de nos *Recherches sur le benzo-(b)-thiophène.* Pour V, *cf.* P. Demerseman, A.-M. Laval-Jeantet, J.-P. Lechartier, A. Cheutin et R. Royer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3002.

(2) R. Royer, P. Demerseman et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1534.

(3) L. J. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, Methuen and Co, London, 1962.

(4) A. Cheutin, M.-L. Desvoye et R. Royer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2559.

(5) D. et P. Cagniant et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2410; 1962, p. 576; 1964, p. 1525, 1756, 1765 et 2423.

(6) J. Derkosch et J. Specht, *Mikrochim. Acta*, 1962, p. 55.

(*Laboratoires de Chimie organique et Spectrophotométrie infrarouge de l'Institut du Radium, Fondation Curie,*
26, *rue d'Ulm, Paris,* 5e.)

CATALYSE. — *Sur le rôle promoteur du chrome dans le catalyseur complexe nickel-bore-chrome.* Note, de MM. **Bernard Goué** et **Pierre Lenfant**, transmise par M. Marcel Prettre.

Nous avons pu mettre en évidence que, dans le catalyseur nickel-bore-chrome, ce dernier élément joue le rôle de promoteur textural.

Les hydroborures alcalins réduisent les sels de nickel en donnant un précipité très divisé contenant du nickel et du bore [1]. Le solide, ainsi obtenu, présente une activité catalytique intéressante; il est généralement appelé dans la littérature : catalyseur « borure de nickel » [2].

Paul, Buisson et Joseph [3] ont montré qu'il était possible d'augmenter notablement l'activité de ce catalyseur par addition de faibles quantités de sels métalliques (Cr^{3+}, W^{6+}, Mo^{6+}, etc.), lors de sa préparation. Plus récemment, Tvedorsky et Tupitziyn [4] ont observé que l'activité du catalyseur complexe nickel-bore-chrome, vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène, augmente avec la quantité initiale de sel de chrome.

Ces travaux conduisent à attribuer à l'élément ajouté un rôle de promoteur de l'activité catalytique. Nous nous sommes proposés de préciser la nature de cet effet promoteur dans le cas du catalyseur nickel-bore-chrome. Pour ce faire, nous avons préparé, selon le mode opératoire indiqué par Paul, Buisson et Joseph [3], des échantillons de différentes teneurs en chrome.

Chaque échantillon a été analysé chimiquement [5] et caractérisé par son poids de chrome rapporté à 100 g de nickel (Cr/Ni).

Après désorption, durant 24 h sous vide secondaire à 20°C, la surface spécifique (S) a été déterminée par adsorption d'azote à — 196°C (méthode B. E. T.). Les résultats obtenus (tableau I) permettent de conclure que, dans tous les cas, la surface spécifique d'un catalyseur nickel-bore-chrome est supérieure à celle d'un catalyseur nickel-bore préparé dans les mêmes conditions. Mais la dispersion des résultats obtenus pour différentes préparations contenant un même pourcentage de chrome, ne permet pas d'envisager une relation simple entre la surface spécifique et la teneur en chrome.

TABLEAU I.

	Échantillon.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Cr/Ni.......	0	0,75	1,3	3	6,2	6,1	10	13,7	19,5	190
S (m^2/g)....	26	40	57	49	175	135	125	170	225	570

Nous avons ensuite déterminé l'activité catalytique des mêmes échantillons vis-à-vis de la réaction de déshydrogénation de l'alcool éthylique.

Nous avons utilisé un appareil de type différentiel dans lequel l'alcool éthylique était entraîné par un gaz porteur ([6]). Un piégeage convenable de l'alcool et de l'aldéhyde permet de suivre la réaction par dosage de l'hydrogène au moyen d'une cellule de conductivité thermique. L'étude des conditions opératoires nous a permis de vérifier l'absence de réactions secondaires et nous a montré qu'il était légitime de négliger les phénomènes de transport de matière.

Après nous être assurés que la réaction satisfait, pour tous les échantillons, à la même relation cinétique

$$v = kP^{\frac{1}{2}},$$

où P est la pression d'alcool, nous avons déterminé les valeurs de la vitesse V de réaction à 150°C (en unités arbitraires) rapportées, soit au gramme (V/g), soit à l'unité de surface (V/m^2) de catalyseur, ainsi que celles de l'énergie apparente d'activation E_a; ces valeurs sont données dans le tableau II :

Tableau II.

Échantillon.	V/g.	V/m^2.	E_a (k cal. $mole^{-1}$).
1	65	2,6	11 ± 1,6
2	63	1,6	10 ± 1,5
4	57	1,2	10 ± 1,5
5	195	1,1	11,5 ± 1,6
7	36	0,3	12 ± 1,7
10	51	0,1	12 ± 1,7

Nous constatons que l'énergie apparente d'activation sur nos catalyseurs est, aux erreurs d'expérience près, indépendante de leur teneur en chrome.

Cela nous autorise à conclure que, dans les catalyseurs complexes nickel-bore-chrome, l'effet promoteur est de nature texturale. L'addition d'un sel de chrome lors de la préparation augmente la surface spécifique du catalyseur mais n'affecte en rien la nature de ses sites actifs qui restent ceux du « borure de nickel ».

Il nous semble possible d'interpréter cet effet de promoteur textural de la manière suivante. Au cours de la préparation du catalyseur, l'hydroborure réduit les ions Ni^{2+} à l'état métallique. Les ions Cr^{3+} n'étant pas réduits ([7]) précipitent à l'état d'hydroxyde de chrome colloïdal $Cr(OH)_3$ par suite de l'augmentation du pH due à l'hydrolyse de l'hydroborure.

Dans ces conditions, on conçoit que la croissance des particules du constitutant actif (nickel-bore) puisse être gênée par la présence de cet hydroxyde.

L'augmentation de la surface spécifique du catalyseur pourrait donc être attribuée d'une part, à la diminution de la taille des particules de « borure de nickel » et, d'autre part, à la présence de l'hydroxyde de chrome. Cela peut se traduire par une diminution de l'activité catalytique rapportée au mètre carré de catalyseur.

Cependant, quand aux faibles teneurs en chrome, le catalyseur a une surface spécifique particulièrement élevée (échantillon 5), nous avons observé, en accord avec les résultats de nos prédécesseurs [(3), (4)], un accroissement de l'activité rapportée au gramme de catalyseur. Dans ces conditions, l'augmentation de la surface active (borure de nickel) compense largement la présence de la surface inactive d'hydroxyde de chrome III. Mais, lorsque le pourcentage de chrome augmente, l'accroissement de la surface spécifique tend à ne refléter que celui de la surface de l'hydroxyde de chrome. Quand il est à forte dose, cet hydroxyde peut enrober les particules de « borure de nickel » comme nous l'ont montré des examens au microscope électronique, et par là, diminuer l'activité catalytique rapportée au gramme de catalyseur (8).

(1) H. I. Schlesinger et H. C. Brown, U. S. P. n° 2.461.661, 1949.
(2) R. Paul, P. Buisson et N. Joseph, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 6279.
(3) R. Paul, P. Buisson et N. Joseph, *Ind. Ing. Chem.*, 44, 1952, p. 1006.
(4) I. P. Tvedorsky et I. F. Tupitziyn, *Akad Nauk S. S. S. R.*, 9, 1956, p. 84.
(5) G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 702 et 804.
(6) J. E. Germain, J. Bigourd, J. P. Beaufils, B. Gras et L. Ponsolle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1504.
(7) R. M. Adams et A. R. Siedle, *Boron, Metallo-boron compounds and Boranes*, Interscience, New-York, 1964, p. 411.
(8) MM. C. Tchoreloff et C. Muquet ont apporté une efficace collaboration technique.

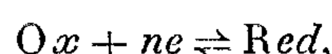
(Laboratoires d'Électrochimie,
Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité,
Marcoussis, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude théorique de la relation tension-temps pour l'établissement spontané de la tension d'équilibre d'un système oxydoréducteur sur une électrode indicatrice.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bontron, Jean Reynaud** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une interprétation théorique, sur des bases cinétiques, des courbes d'établissement spontané d'une tension d'électrode en fonction du temps. On montre que l'analyse des courbes expérimentales permet, dans certaines conditions, de déterminer une valeur de la densité de courant d'échange apparente.

Dans la première partie de ce travail, l'un de nous [1] a décrit une technique expérimentale permettant d'observer les courbes tension-temps, lors de l'établissement spontané de la tension d'une électrode indicatrice plongée dans une solution contenant un couple oxydoréducteur.

Nous nous proposons ici de rechercher, au moins dans certains cas, une interprétation théorique à ces courbes. Considérons une électrode, siège d'une réaction :



$$\mathrm{O}x + ne \rightleftharpoons \mathrm{R}ed,$$

dont la tension U'_h est différente de sa tension d'équilibre U_h. En l'absence de courant extérieur, la tension de l'électrode *va évoluer spontanément* jusqu'à la valeur U_h. Posons $\eta = U'_h - U_h$. Pour chaque valeur de η, le processus d'oxydation anodique et le processus de réduction cathodique se produisent en même temps à l'interface [2]. Il leur correspond des densités de courant partielles dont la différence peut s'écrire sous la forme

$$i = i_0^a\left[\exp\left(-\alpha\frac{n\mathrm{F}\eta}{\mathrm{RT}}\right) - \exp\left((1-\alpha)\frac{n\mathrm{F}\eta}{\mathrm{RT}}\right)\right], \quad (1)$$

avec

$$i_0^a = n\mathrm{F}k_0^a c_{\mathrm{O}x}^{1-\alpha} c_{\mathrm{R}ed}^{\alpha}, \quad (2)$$

où α est le coefficient de transfert cathodique, i_0^a la densité de courant d'échange apparente, k_0^a la constante de vitesse normale apparente [3].

Puisqu'il n'y a pas de courant extérieur, on ne peut envisager qu'une modification de la répartition des charges à l'interface électrode-solution, que nous assimilerons à une capacité. Dans le cas examiné d'une électrode indicatrice plongeant dans une solution contenant un couple oxydoréducteur, cette capacité se charge.

Sous certaines conditions on peut donner une solution mathématique à ce problème : 1° l'électrode doit être plane, lisse, homogène et parfaitement propre; 2° la solution doit contenir un excès d'électrolyte indifférent; 3° dans le domaine de potentiel envisagé, la capacité différentielle de l'électrode doit être constante.

La charge de la capacité répond à la relation

(3) $$dq = C_d \, d\eta$$

ou

(4) $$i = C_d \frac{d\eta}{dt}.$$

L'équation (4) combinée à l'équation (1) conduit à l'équation différentielle

(5) $$\frac{d\eta}{\exp\left(-\alpha\frac{nF\eta}{RT}\right) - \exp\left[(1-\alpha)\frac{nF\eta}{RT}\right]} = \frac{i_0^a}{C_d} dt$$

dont la solution donne une relation entre η et t.

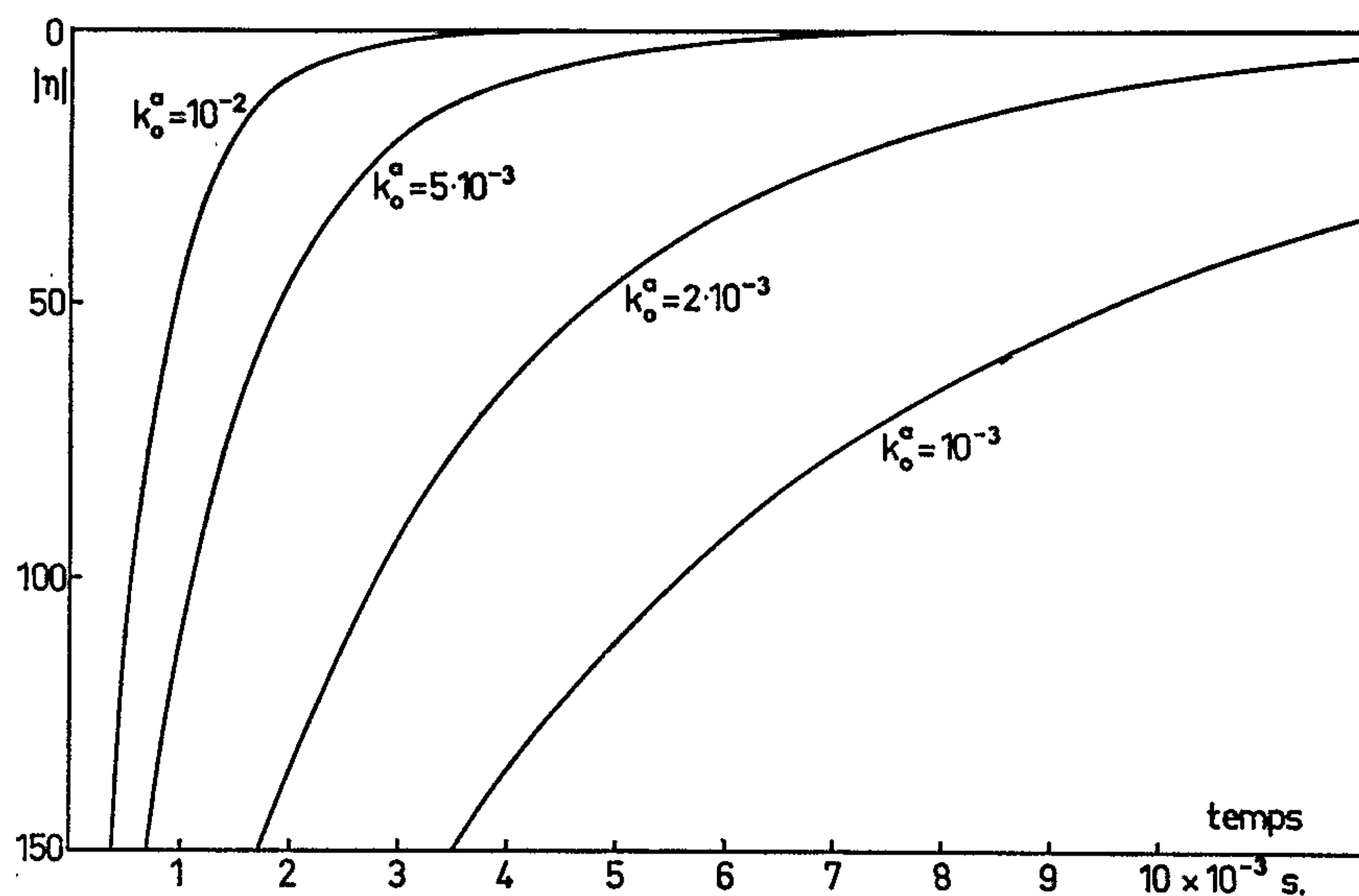


Fig. 1. — Courbes représentatives de la fonction $|\eta| = f(t)$.
Valeurs des paramètres : $c_{0x} = 0,002$ M; $C_d = 20\,\mu F/cm^2$; $\tau = 0$.
Les valeurs de k_0^a sont en cm.s^{-1}.Mole^{-1}.

Dans le cas général et pour une valeur de α quelconque, le calcul conduit à une série qui est convergente si η est négatif

(6) $$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{\alpha+p} \exp\left[(\alpha+p)\frac{nF\eta}{RT}\right] = \frac{nF i_0^a t}{RTC_d} + \text{Cte}.$$

Cette équation se simplifie si $\alpha = 1/2$, comme c'est le cas ([4]) pour le système Fe^{2+}-Fe^{3+}. Il en résulte l'équation

(7) $$\ln \operatorname{th}\left|\frac{nF\eta}{4RT}\right| = -\frac{nF i_0^a t}{RTC_d} + \text{Cte}.$$

On arrive, en utilisant l'identité $\text{th}^{-1}x = (1/2)\ln(1+x)/(1-x)$ à la relation tension-temps :

$$|\eta| = \frac{2RT}{nF}\ln\frac{1+\exp\left[-\dfrac{nFi_0^a(t+\tau)}{RTC_d}\right]}{1-\exp\left[-\dfrac{nFi_0^a(t+\tau)}{RTC_d}\right]}, \tag{8}$$

τ représente la constante d'intégration.

La figure 1 montre l'aspect des courbes représentatives de la fonction (8) pour différentes valeurs du quotient nFi_0^a/RTC_d. En choisissant $n=1$, $c_{Ox} = c_{Red}$, l'équation (2) devient $i_0^a = Fk_0^a c_{Ox}$ et le quotient ci-dessus $F^2 k_0^a c_{Ox}/RTC_d$.

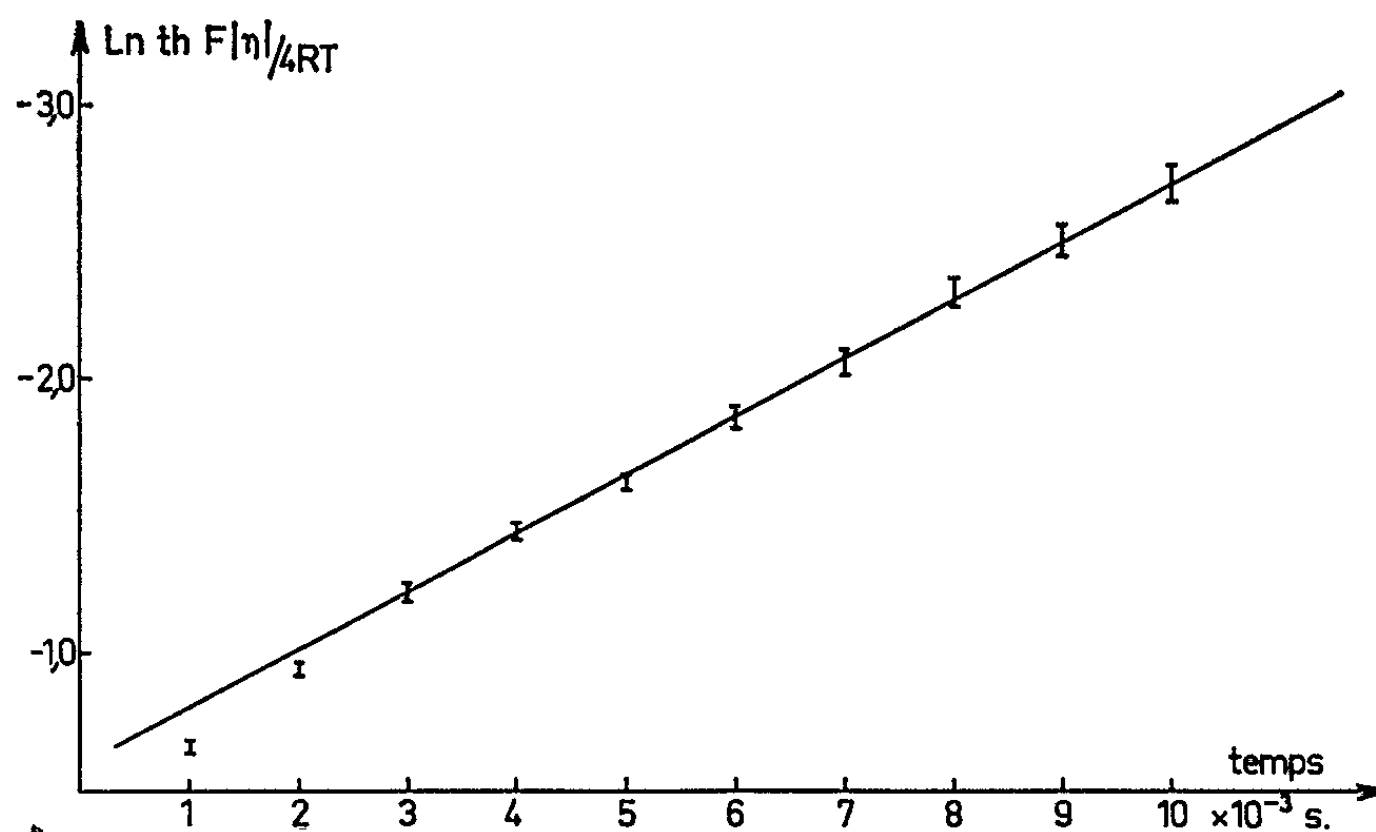


Fig. 2. — Fe^{2+}, 0,002 M; Fe^{3+}, 0,002 M; KCl, 1,000 M.
L'incertitude de détermination graphique des points expérimentaux est représentée par les segments de droite.

L'équation (7) est directement utilisable pour l'analyse des courbes expérimentales : en portant graphiquement les valeurs de $\ln \text{th}|nF\eta/4RT|$ en fonction de t, on doit obtenir une droite dont le coefficient angulaire est égal à la quantité nFi_0^a/RTC_d.

L'équation (7) peut aussi se mettre sous une forme plus simple, lorsque $\eta \leq 0,4\,RT/nF$. En effet, $\text{th}|nF\eta/4RT|$ est équivalent à $|nF\eta/4RT|$ et l'on a

$$|\eta| = \frac{4RT}{nF}\exp\left[-\frac{nFi_0^a(t+\tau)}{RTC_d}\right]. \tag{9}$$

La condition ci-dessus correspond à $\eta \leq 24$ mV si $n=1$.

La figure 2 montre un résultat obtenu dans le cas du système Fe^{2+}-Fe^{3+}-platine. La concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques est bonne, du moins pour des valeurs de t supérieures à quelques millisecondes. Cette restriction est tout à fait logique : en effet, nous avons supposé que

la capacité de l'électrode était constante. Cette propriété n'est pas vérifiée dans les premiers temps du phénomène d'établissement.

La détermination graphique de la pente de la droite permet d'accéder aux valeurs i''_0 de la densité de courant d'échange apparente, à condition de pouvoir déterminer la capacité de l'électrode au moment de la mesure. En utilisant la relation (2), on accède à la constante de vitesse normale apparente k''_0.

Cette méthode qui, dans son analyse, est très voisine de la méthode des coupures — méthode qui consiste à interrompre brusquement un circuit d'électrolyse dans lequel est établi un régime stationnaire et à étudier la tension de l'électrode en fonction du temps ([5]) — peut, dans certains cas, permettre la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction électrochimique, sans qu'il soit nécessaire de faire passer un courant extérieur. On élimine ainsi une source de modifications qui entraînent souvent une perturbation de la cinétique de la réaction. Des courbes tension-temps ont été en particulier observées expérimentalement sur des électrodes à oxydes en poudre [([6]) à ([9])] et leur interprétation pourrait être sans doute envisagée sur des bases un peu analogues, tenant compte de la complexité de ces types d'électrodes.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) J. C. Bontron, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 417.
([2]) K. J. Vetter, *Trans. Symposium on Electrodes Processes*, J. Wiley and Sons, New-York, 1959, p. 47.
([3]) P. Delahay, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, I, Interscience Publ., New-York, 1961, p. 233.
([4]) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1326.
([5]) D. C. Grahame, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 257.
([6]) J. Brenet et A. M. Moussard, Réunion du C.I.T.C.E., 1954, Butherworth, Londres, 1955.
([7]) J. P. Gabano et J. Brenet, *Z. Electrochem.*, 62, 1958, p. 497.
([8]) J. Reynaud et J. Brenet, *Electroch. Acta*, 6, 1962, p. 1.
([9]) K. J. Vetter, Réunion du C.I.T.C.E., Moscou, 1963; *Electroch. Acta* (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une méthode d'étude de la diffusion à l'aide d'un circuit électrique analogique.* Note (*) de MM. **Philippe Brouillet**, **Alfred Grund**, **Fernand Jolas** et **Robert Mellet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement électrochimique d'une électrode régie par un phénomène de diffusion en phase homogène peut être simulé de manière quantitative par une ligne de transmission convenablement établie. Des relations théoriques rendent compte de l'analogie entre l'électrode et la ligne pour des régimes de courant continu ou alternatif.

On sait l'analogie existant sous la forme mathématique entre l'équation de Fick

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=\frac{\partial c}{\partial t} \qquad (1)$$

et une forme simplifiée de l'équation dite des « télégraphistes » :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}=RC\frac{\partial E}{\partial t} \qquad (2)$$

relative à une ligne de transmission supposée sans self et de parfait isolement [(1), (2), (3)]. Si les valeurs des résistances R et des capacités C composant cette ligne sont telles que $RC = 1/D$, D étant le coefficient de diffusion intervenant dans l'équation de Fick, on voit de suite que les deux équations sont identiques bien que traduisant des phénomènes différents.

Nous nous servons de cette analogie pour simuler d'une manière quantitative des phénomènes électrochimiques régis par la diffusion. Dans ce but, nous construisons un circuit analogique dont l'intérêt est de refléter et de prévoir le comportement électrochimique de certaines électrodes, aussi bien en courant continu qu'en courant alternatif.

Nous réalisons la ligne, théoriquement de longueur infinie, en assemblant des cellules de longueur finie, mais dont les résistances et capacités sont dans une progression géométrique de façon à ce que la dernière cellule ne soit jamais chargée au cours des expériences (*fig.* 1).

Les tensions relevées sur la ligne, entre les points A et B, sont directement reliées d'après les équations différentielles (1) et (2) aux concentrations présentes à la surface de l'électrode.

Il est donc nécessaire de préciser, selon le type d'électrode utilisé, la relation existant entre les variations ΔC des concentrations superficielles

et la surtension η résultant sur l'électrode. Pour certains processus de diffusion en phase homogène que nous étudions ([1]), la relation linéaire $\eta = K\Delta C$ peut être considérée comme valable (K étant le coefficient de proportionnalité).

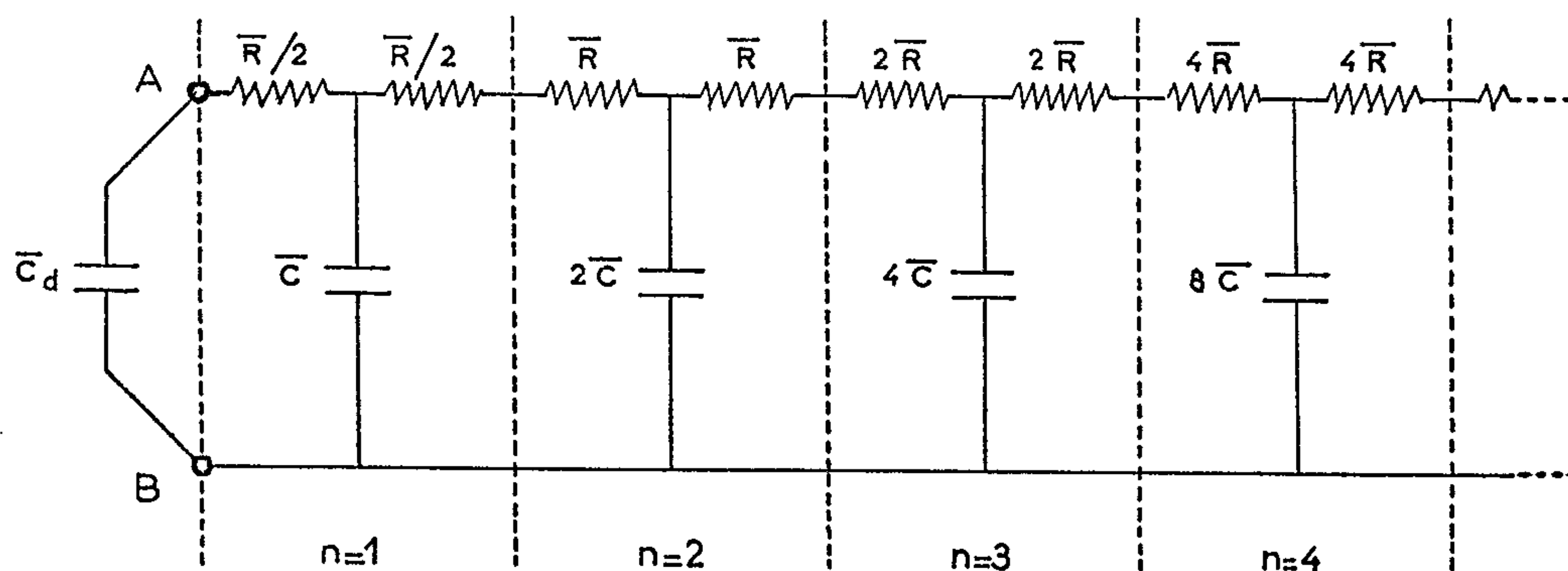


Schéma de la ligne de transmission.

Dans ces conditions, on peut établir par le calcul la relation suivante entre la surtension η présentée par l'électrode et la tension $\overline{U}$ mesurée entre les points A et B sur la ligne de transmission

$$\frac{\eta}{\overline{U}} = \frac{J}{\overline{I}} \sqrt{\frac{\overline{T}}{T}} \frac{\sqrt{\frac{\overline{C}}{\overline{R}}}}{K n F S \sqrt{D}} \tag{3}$$

où :

J représente la densité de courant « frontale » sur l'électrode;

$\overline{I}$ l'intensité du courant circulant dans la ligne;

T et $\overline{T}$, temps auxquels sont faites les mesures, respectivement sur l'électrode et sur la ligne;

$\overline{C}$ et $\overline{R}$, capacité et résistance par unité de longueur sur la ligne;

K, constante de proportionnalité entre variation de concentration et surtension sur l'électrode;

nF, nombre de charges exprimées en Faraday échangées dans la réaction électrochimique;

S, rapport de la surface réactive à la surface frontale de l'électrode;

D, coefficient de diffusion de l'ion ou de la substance réagissante, active du point de vue électrochimique.

Pour parfaire la simulation de l'électrode, il est souvent nécessaire de tenir compte de la capacité C_d engendrée par la double couche électro-

chimique. Dans ce but, on doit insérer entre les points A et B de la ligne de transmission une capacité dont la valeur $\overline{C}_d$ est définie par la relation

$$(4)\qquad \overline{C}_d = C_d \frac{\sqrt{\dfrac{\overline{C}}{\overline{R}}}}{K n F S \sqrt{D} \sqrt{\dfrac{T}{\overline{T}}}}.$$

Pour cette valeur convenable de la capacité $\overline{C}_d$, la relation (3) précédente reste valable.

Établies d'après les équations différentielles de base, ces relations sont valables quelles que soient les conditions électriques imposées à l'électrode. Une telle ligne de transmission se comportera, en conséquence, comme un circuit analogique de l'électrode pour tous les régimes transitoires employés couramment dans la technique électrochimique : régime potentiostatique, potentiocinétique, intensiostatique ou intensiocinétique.

Il en est de même pour les régimes stationnaires, tel le courant alternatif sinusoïdal pour lequel il est particulièrement intéressant de comparer l'impédance Z de l'électrode [([5]) à ([8])] à celle $\overline{Z}$ de la ligne de transmission.

Si l'on considère une électrode soumise à un régime de diffusion pour laquelle les surtensions varient linéairement avec les concentrations, C_d étant la capacité de la double couche, il est possible de calculer, d'après les équations de base, l'impédance complexe présentée par une telle électrode

$$(5)\qquad Z = \frac{A - Bj}{A^2 + B^2},$$

avec

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} K n F S \sqrt{D} \sqrt{\omega}, \qquad B = C_d \omega + \frac{1}{\sqrt{2}} K n F S \sqrt{D} \sqrt{\omega}.$$

D'autre part, la ligne de transmission possède une impédance pouvant se mettre sous une forme équivalente

$$(6)\qquad \overline{Z} = \frac{\overline{A} - \overline{B} j}{\overline{A}^2 + \overline{B}^2},$$

avec

$$\overline{A} = \sqrt{\frac{\overline{\omega} . \overline{C}}{2 \overline{R}}}, \qquad \overline{B} = \overline{C}_d . \overline{\omega} + \sqrt{\frac{\overline{\omega} . \overline{C}}{2 \overline{R}}}.$$

A une pulsation ω sur l'électrode correspond une autre pulsation $\overline{\omega}$ sur la ligne telle que $\omega T = \overline{\omega} \overline{T}$.

Dans ces conditions, on peut calculer et mettre sous une forme réelle et indépendante de la fréquence, le rapport des impédances de l'électrode et de la ligne

$$\frac{Z}{\bar{Z}} = \frac{\sqrt{\frac{\bar{C}}{\bar{R}}}}{\mathrm{K}n\mathrm{FS}\sqrt{\bar{D}}}\sqrt{\frac{T}{\bar{T}}}. \tag{7}$$

Pour toute fréquence utilisée sur l'électrode ou sur la ligne, les formules (5), (6) et (7) permettent de calculer l'impédance d'un système si l'on connaît l'impédance de l'autre.

La ligne de transmission représente effectivement pour ce type d'électrode un circuit analogique permettant de représenter l'impédance en fonction de la fréquence du courant alternatif.

Nous avons vérifié expérimentalement qu'un tel schéma permettait de simuler de manière quantitative le comportement, en courant continu ou alternatif, d'une électrode mince de bioxyde de manganèse variété γ dont la cinétique est régie ([4]) par un phénomène de diffusion en phase homogène.

Lors des vérifications expérimentales, les quantités d'électricité mises en jeu étaient faibles vis-à-vis des quantités de matière présentes, de façon à reproduire au mieux les conditions de diffusion idéale dans un milieu semi-infini. Mais en adaptant convenablement la longueur de la ligne, cette méthode serait susceptible de conduire à un schéma analogique des phénomènes de diffusion dans un milieu de dimensions finies.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Londres, 1956.

([2]) A. Angot, *Compléments de mathématiques*, Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1961.

([3]) G. C. Barker, 14e réunion C. I. T. C. E., Moscou, 1963.

([4]) Ph. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3390.

([5]) J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 1947, p. 11.

([6]) H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, 198, 1951, p. 286.

([7]) D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 1952, p. 370 C.

([8]) D. Schuhmann, *J. Chim. Phys.*, 60, no 3, 1963, p. 359.

(*Laboratoires de la Société « Les Piles Wonder »,*
77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés d'échange de* O^{2-} *liées à la présence de* H^+ *dans les carbonates alcalins fondus.* Note (*) de Mmes **Nicole Busson**, **Solange Palous**, MM. **René Buvet** et **Jacques Millet**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié, les potentiels d'équilibre d'une électrode O_2/O^{2-}, en présence de vapeur d'eau, dans l'eutectique ternaire des carbonates alcalins fondus à 600°C. Nous avons constaté que le système H_2O/OH^- est un système échangeur de O^{2-} faible et évalué à $10^{-1.5}$ la constante K_A de l'équilibre



$$CO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O\nearrow.$$

Dans une Note précédente ([1]), nous avons présenté l'analyse des propriétés thermodynamiques de l'oxygène et de l'ion O^{2-} dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus, déduite de résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une électrode réversible O_2/O^{2-} à courant nul. Nous nous étions alors limités aux domaines respectivement acide fort, et base forte pour lesquels le rôle de l'eau, qu'on ne peut éliminer totalement, est rendu négligeable par le déplacement des équilibres en présence de quantités notables, soit de CO_2, soit de O^{2-}.

Une étude thermogravimétrique préliminaire ([2]) a montré que la dissolution d'hydroxyde dans l'eutectique ternaire des carbonates alcalins fondus conduit à un équilibre de déshydratation

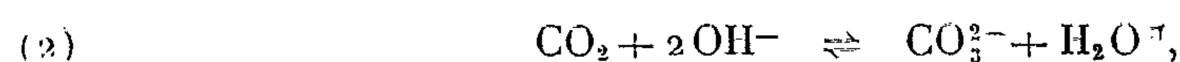


$$(1) \qquad 2OH^- \rightleftharpoons O^{2-} + H_2O\nearrow,$$

Cette étude thermogravimétrique a porté sur une solution de LiOH 8 M dans l'eutectique ternaire et a donné les résultats suivants :

— lors du chauffage sous courant d'argon sec, on observe une perte de poids, aux environs de 100°C, correspondant au départ de l'eau d'hydratation des carbonates. Si l'on augmente alors la température jusqu'à 600°C et si on la maintient durant plusieurs heures à cette valeur, aucun nouveau départ d'eau n'est décelable. Ce résultat permet de conclure que sous atmosphère d'argon pratiquement sec, l'équilibre (1) est fortement déplacé vers la gauche; il est donc difficile d'atteindre de fortes concentrations en O^{2-} par simple addition de LiOH;

— si, partant de l'état précédent à 600°C, on remplace le courant d'argon sec par un courant de CO_2 sec, on observe une prise de poids. Cette prise de poids est égale, à 10 % près, à celle qu'on peut déduire de l'équilibre



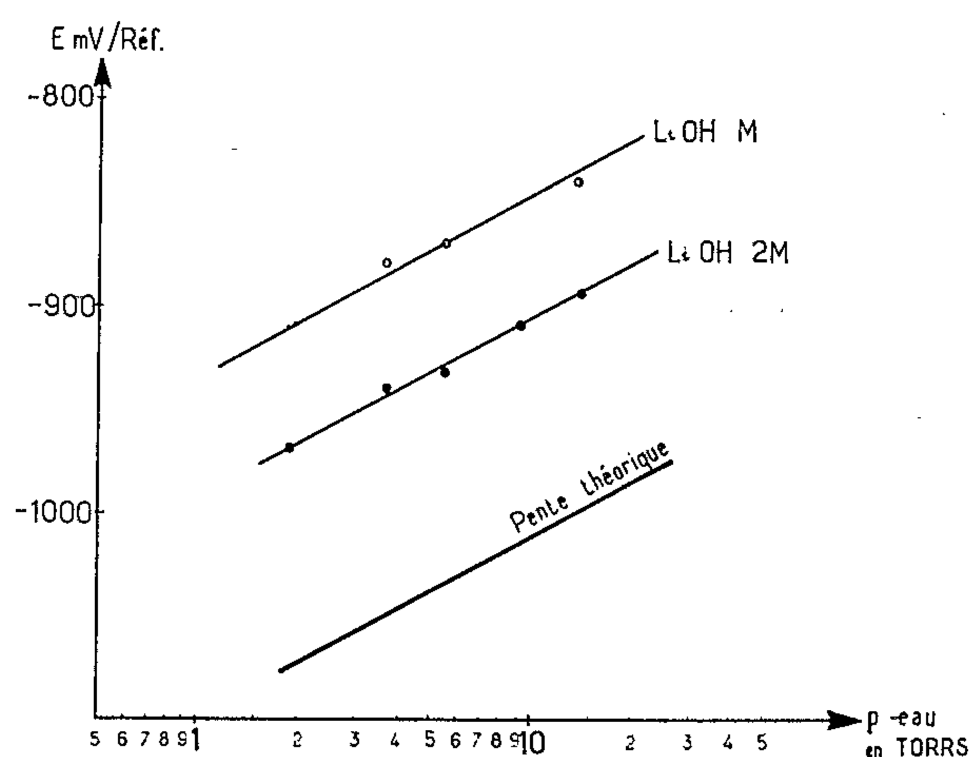
$$(2) \qquad CO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O\nearrow,$$

en admettant qu'une molécule d'eau, formée quantitativement à partir de deux ions OH^-, est éliminée et remplacée par une molécule de CO_2.

Un tel comportement conduit à considérer que le système acide-base (échangeur d'ions O^{2-}) H_2O/OH^- est un système faible dans le solvant étudié.

Nous avons donc entrepris l'étude électrochimique des conditions de fixation du pO^{2-} dans l'eutectique ternaire à 600°C, à des valeurs intermédiaires entre les cas extrêmes précédemment étudiés, et faisant intervenir les équilibres (1) et (2).

Ce travail a été effectué par la méthode de mesure du potentiel d'électrode réversible à oxygène (sous 1/3 d'atmosphère) à courant nul déjà décrite [1], et a permis de déterminer les constantes des équilibres mentionnés. La fixation des pO^{2-} a été obtenue par addition de quantités définies de LiOH dans le solvant, et maintien de la pression partielle d'eau, P_{H_2O}, au-dessus du bain, à des valeurs connues. La lithine ajoutée se dissout rapidement, et dans tous les cas le mélange a été maintenu suffisamment longtemps sous l'atmosphère utilisée pour que l'équilibre d'échange de H_2O soit atteint. Le critère expérimental retenu pour vérifier ce fait est la constance du potentiel des électrodes réversibles employées.



La figure rassemble les résultats de mesure de potentiel à courant nul d'électrode à oxygène, obtenus pour des concentrations totales en lithine ajoutée de 1 à 2 M et pour des pressions partielles de vapeur d'eau variant de 1,9 à 14 torr. Les potentiels obtenus dans ces conditions sont stables et reproductibles. Par contre, les potentiels correspondant à des concentrations de 2.10^{-1} en LiOH, sont supérieurs, à P_{H_2O} identique, aux potentiels précédents, mais évoluent constamment vers des valeurs de plus en plus négatives par suite du déplacement de l'équilibre (2) vers la gauche, dû aux faibles concentrations en OH^- utilisées et à l'absence de CO_2 dans l'atmosphère en contact avec le bain. Les points représentés sur la figure, avec les coordonnées E/log P_{H_2O}, s'alignent sur deux droites de pentes voisines

de 88 mV par unité logarithmique de P_{H_2O}. En outre, les deux droites sont séparées l'une de l'autre par environ 60 mV.

Ces résultats peuvent être interprétés à partir du calcul du pO^{2-} des bains étudiés dans l'hypothèse où le système H_2O/OH^- est un système échangeur de O^{2-} faible. Pour effectuer ce calcul on peut en principe, utiliser indifféremment les équilibres (1) ou (2).

Nous ne retiendrons, en premier lieu, que l'équilibre (2), en tenant compte du fait constaté antérieurement [1], que les propriétés d'échanges de O^{2-} dues au solvant lui-même, sont beaucoup mieux définies pour les milieux acide fort que pour les milieux contenant un excès de O^{2-}.

Nous caractériserons cet équilibre par

$$(3) \qquad K_A = \frac{P_{CO_2} |OH^-|^2}{P_{H_2O}},$$

expression dans laquelle P_{CO_2} et P_{H_2O} sont les pressions partielles de CO_2 et de H_2O correspondant à l'équilibre.

Compte tenu des données de l'étude thermogravimétrique, ainsi que de l'évaluation de $|O^{2-}|$ dans nos conditions expérimentales, obtenue par comparaison des valeurs de potentiels rapportées ici avec celles précédemment publiées [1], il est possible d'assimiler $|OH^-|$ à la concentration totale d'hydroxyde ajouté.

De même, on constate que P_{CO_2} possède une valeur suffisamment faible pour que la composition du bain ne se modifie pas par évacuation de CO_2 durant nos expériences, dans les limites des conditions expérimentales correspondant à la figure. Cette valeur est déduite des données expérimentales à l'aide de

$$(4) \qquad E = E'_0 + \frac{RT}{4F} \operatorname{Log} P_{O_2} P^2_{CO_2},$$

où E'_0 est égal à — 530 mV [1].

La combinaison des relations (3) et (4) conduit à

$$E = E'_0 - \frac{2,30\,RT}{2F} pK_A + \frac{2,30\,RT}{2F} \log \frac{P_{H_2O}}{|OH^-|} + \frac{2,30\,RT}{4F} \log P_{O_2}$$

qui décrit la variation du potentiel de l'électrode à oxygène avec les paramètres expérimentaux. Cette relation justifie le caractère linéaire de dépendance du potentiel en fonction de P_{H_2O} avec une pente de 88 mV par unité logarithmique de P_{H_2O} et l'écart d'environ 60 mV entre les deux droites correspondant à des concentrations de LiOH de 1 M et 2 M.

Les données expérimentales obtenues fournissent par ailleurs pour pK_A une valeur égale à 1,5 ± 0,2.

La constante de l'équilibre (2) :

$$K_B = \frac{P_{H_2O} |O^{2-}|}{|OH^-|^2}$$

est déduite de K_A et $K'_{CO_3^{2-}}$, constante de dissociation des carbonates correspondant à

$$K'_{CO_3^{2-}} = |O^{2-}|\, P_{CO_2}$$

par

$$K_A K_B = K'_{CO_3^{2-}}.$$

Si l'on prend pour $K'_{CO_3^{2-}}$ une valeur voisine de 7,5 [1] il vient

$$pK_B \sim 6.$$

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) N. Busson, S. Palous, R. Buvet et J. Millet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6097.

([2]) M. Marchon a participé à ce travail.

(Direction des Études et Recherches de l'É. D. F.,
17, avenue de la Libération, Clamart, Seine.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur une systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaisons des composés du bore : la liaison* B—N. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Gérard Cros**, transmise par M. Paul Pascal.

Après avoir étudié les propriétés diamagnétiques des liaisons B—C, B—O et B—S dans les composés non cycliques du bore tricoordonné ([1]), nous avons envisagé le cas de la liaison B—N dans des combinaisons appartenant aux types suivants :



$$R_nB(NR'_2)_{3-n},\quad R_nB(NHR')_{3-n}\quad \text{et}\quad R_2BNH_2,$$

ces derniers composés étant les seuls représentants actuellement connus de la série $R_nB(NH_2)_{3-n}$.

Les grandeurs utilisées et les conventions adoptées étant ici les mêmes que dans la Note précédente ([1]), nous nous bornerons à préciser que toutes les susceptibilités moléculaires expérimentales sont rapportées à l'eau ($10^6.\chi_{OH_2} = -0{,}720$) et sont exprimées en u. é. m. C. G. S. Cependant un problème se pose à propos de l'évaluation de la quantité Σ qui représente la contribution de toutes les liaisons présentes dans le composé étudié à l'exception de celles où intervient le bore. On sait, en effet, que les modules attribuables aux liaisons N—C et N—H dans les amines aliphatiques [([2]), ([3])] subissent une certaine évolution suivant le caractère primaire, secondaire ou tertiaire de ces amines, ce qui rend difficile le choix des contributions à adopter pour ces deux liaisons dans les composés examinés ici. Cette difficulté peut être ignorée si l'on considère non la liaison B—N isolée mais les liaisons unissant le bore aux groupements —NR_2, —NHR et —NH_2 pris dans leur ensemble : $B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)$, $B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)$ et $B-\left(N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)$. C'est sous cette forme que sont présentés les résultats du tableau I relatifs aux composés symétriques (dans lesquels le bore n'est uni qu'à des atomes d'azote $n = 0$) $B(NR_2)_3$ et $B(NHR)_3$ ainsi qu'aux combinaisons R_2BNH_2 pour lesquelles, rappelons-le, le composé $B(NH_2)_3$ ne semble pas isolable. La quantité Σ est calculée à partir des susceptibilités précédemment proposées

$$10^6.\chi_{(C-C)} = -2{,}9_0,\qquad 10^6.\chi_{(C-H)} = -4{,}2_5\quad ([4]).$$

Les modules ainsi obtenus ont été utilisés pour calculer *a priori* les valeurs de la susceptibilité moléculaire des composés non symétriques dans lesquels interviennent, à côté des liaisons B—N, une ($n = 1$) ou deux ($n = 2$) liaisons B—C. La contribution de cette liaison a été prise égale à $-2{,}3_7.10^{-6}$ ([1]). La comparaison entre ces valeurs calculées et les valeurs obtenues expérimentalement se trouve effectuée dans le tableau II. On constate que l'écart entre ces deux séries est faible puisque

les modules utilisés permettent de retrouver la valeur mesurée de la susceptibilité moléculaire à mieux de 1 %. Ces modules peuvent donc être inclus dans la systématique de liaisons.

TABLEAU I.

Nos	Composé.	$10^6 \cdot \chi_M$.	Σ.	$10^6 \cdot \chi_{\left[B-\left(N<^{C}_{C}\right)\right]}$.
1	$B[N(CH_3)_2]_3$	−105,9	− 76,5	(− 9,8)
2	$B[N(C_2H_5)_2]_3$	−177,1	−144,9	−10,7
3	$B[N(C_4H_9)_2]_3$	−313,6	−281,7	−10,6
4	$B[N(C_5H_{11})_2]_3$	−382,5	−350,1	−10,8
5	$B[N(C_6H_{13})_2]_3$	−449,8	−418,5	−10,4
			Moyenne........	−10,6 ± 0,2
				$10^6 \cdot \chi_{\left[B-\left(N<^{H}_{C}\right)\right]}$.
6	$B(NHC_2H_5)_3$	−113,2	− 72,4	−13,6
7	$B(NHC_4H_9)_3$	−182,8	−140,8	−14,0
			Moyenne........	−13,8 ± 0,2
				$10^6 \cdot \chi_{\left[B-\left(N<^{H}_{H}\right)\right]}$.
8	$(C_4H_9)_2BNH_2$	−110,7	− 98,6	−12,1
9	$(C_5H_{11})_2BNH_2$	−132,9	−121,4	−11,5
10	$(C_6H_{13})_2BNH_2$	−155,6	−144,2	−11,4
			Moyenne........	−11,7 ± 0,4

TABLEAU II.

		$10^6 \cdot \chi_M$			
Nos	Composé.	trouvé (a).	calculé (b).	$\Delta\chi_M$ (a)−(b).	$\Delta\chi_M$ (%).
11......	$C_4H_9B[N(C_4H_9)_2]_2$	−256,5	−258,3	+1,8	+0,7
12......	$C_5H_{11}B[N(C_4H_9)_2]_2$	−268,5	−269,7	+1,2	+0,5
13......	$(C_4H_9)_2BN(C_2H_5)_2$	−155,3	−157,5	+2,2	+1,3
14......	$(C_4H_9)_2BN(C_4H_9)_2$	−201,7	−203,1	+1,4	+0,7
15......	$(C_5H_{11})_2BN(C_2H_5)_2$	−178,5	−180,3	+1,8	+1,0
16......	$(C_5H_{11})_2BN(C_4H_9)_2$	−224,5	−225,9	+1,4	+0,6
17......	$(C_6H_{13})_2BN(C_4H_9)_2$	−246,7	−249,3	+2,6	+1,0
18......	$C_4H_9B(NHC_4H_9)_2$	−171,4	−170,8	−0,6	−0,3
19......	$C_5H_{11}B(NHC_4H_9)_2$	−181,6	−182,2	+0,6	+0,3
20......	$C_6H_{13}B(NHC_4H_9)_2$	−194,8	−193,6	+1,2	+0,6
21......	$(C_4H_9)_2BNHC_4H_9$	−161,0	−159,4	−1,6	−1,0
22......	$(C_5H_{11})_2BNHC_3H_7$	−172,0	−170,8	−1,2	−0,7
23......	$(C_5H_{11})_2BNHC_4H_9$	−183,7	−182,2	−1,5	−0,8
24......	$(C_6H_{13})_2BNHC_4H_9$	−206,1	−205,0	−1,1	−0,5

Il apparaît cependant que, pour les composés n°s 11 à 17, les écarts $\Delta\chi_M$ sont tous par excès tandis que pour les composés n°s 18 à 24, ils sont, à l'exception de deux (n°s 19 et 20), par défaut. Compte tenu des observations faites dans d'autres séries ([1]), on peut supposer que les liaisons B—C conservant des modules constants ne contribuent pas à ces écarts. Dans ces conditions on doit admettre que les liaisons entre le bore et le groupements —NR_2 et —NHR évoluent légèrement, le calcul conduisant aux résultats suivants :

$10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)\right]} = -9{,}8 \pm 0{,}2$ dans les composés n°s 11 et 12, $RB(NR'_2)_2$;

$10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)\right]} = -8{,}8 \pm 0{,}4$ dans les composés n°s 13 à 17, $R_2BNR'_2$;

$10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)\right]} = -14{,}0 \pm 0{,}5$ dans les composés n°s 18 à 20, $RB(NHR')_2$;

$10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)\right]} = -15{,}0 \pm 0{,}4$ dans les composés n°s 21 à 24, R_2BNHR'.

Ces résultats sembleraient confirmer que les susceptibilités $\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)\right]}$ et $\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)\right]}$ présentent, dans les séries $R_nB(NR_2)_{3-n}$ et $R_nB(NHR')_{3-n}$, une évolution systématique en fonction des valeurs de n, c'est-à-dire en fait en fonction du nombre de liaisons B—N présentes dans la combinaison envisagée. Répétons néanmoins que, compte tenu de la dispersion des résultats à l'intérieur de chaque famille, il n'en reste pas moins possible, dans le cadre de la systématique de liaisons, de caractériser chacun de ces groupements par un module unique :

$$10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)\right]} = -9{,}6 \pm 1{,}0 \qquad \text{et} \qquad 10^6.\chi_{\left[B-\left(N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)\right]} = -14{,}4 \pm 1{,}0.$$

En ce qui concerne la liaison B—N isolée, nous devons nous borner à calculer les valeurs extrêmes qu'on peut attribuer à son module de susceptibilité suivant qu'on admet que l'atome d'azote se comporte dans le groupement B—NR_2 comme celui des amines tertiaires ou secondaires, dans le groupement B—NHR comme celui des amines secondaires ou primaires et dans le groupement B—NH_2 comme celui des amines primaires ou de l'ammoniac. Ce calcul est effectué à l'aide des modules calculés à partir des données expérimentales fournies par l'étude des amines et de l'ammoniac [([2]), ([3]), ([5])] :

$$10^6.\chi_{\left(C-N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)} = -12{,}2; \qquad 10^6.\chi_{\left(C-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)} = -9{,}2;$$

$$10^6.\chi_{\left(C-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)} = -11{,}6; \qquad 10^6.\chi_{\left(H-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)} = -17{,}2.$$

Il conduit aux résultats indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composé.....		$B(NR_2)_3$.	$RB(NR'_2)_2$.	$R_2BNR'_2$.	$B(NHR)_3$.	$RB(NHR')_2$.	R_2BNHR.	R_2BNH_2.
$10^6 \cdot \chi_{(B-N)}$	$\leqq$...	−2,4	−1,6	−0,6	−7,9	−8,1	−9,1	−0,3
	$\geqq$...	−7,1	−6,3	−5,3	−8,7	−8,9	−9,9	−4,2

On voit que la détermination ainsi réalisée du module de la liaison B—N n'est acceptable que dans le cas des composés $R_nB(NHR')_{3-n}$ pour lesquels $-7,9 \leqq 10^6 \cdot \chi_{(B-N)} \leqq -9,9$, ce qui conduit à adopter

$$10^6 \cdot \chi_{(B-N)} = -8,9 \pm 1,0.$$

En ce qui concerne les combinaisons $R_nB(NR'_2)_{3-n}$ et R_2BNH_2, les valeurs extrêmes qu'on pourrait attribuer au module $\chi_{(B-N)}$ sont séparées par un intervalle trop important pour qu'il soit avantageux de les inclure dans la systématique de susceptibilité de liaisons. Dans ces conditions, il est préférable de conserver les modules de groupe qui, dans tous les cas, sont connus sans ambiguïté.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) F. GALLAIS, J.-P. LAURENT et G. CROS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.
(2) H. FRANÇOIS et J. HOAREAU, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2066.
(3) J.-P. LAURENT et G. CROS, non publié.
(4) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(5) K. KIDO, *Science Repts Tohoku Univ.*, 21, 1932, p. 869.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations aux rayons X et au microscope électronique sur la phase transitoire apparaissant dans l'alliage magnésium-zinc à 6 % de zinc.* Note (*) de MM. **Jean Gallot** et **René Graf**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase transitoire hexagonale β′ qui apparaît par revenu après trempe dans cet alliage précipite sous deux formes : des aiguilles β'_1 parallèles à [0001]Mg et des plaquettes β'_2 parallèles à (0001)Mg. Ces deux formes tendent à disparaître par vieillissement prolongé pour faire place à la phase d'équilibre β.

Une Note précédente ([1]) donnait une vue d'ensemble sur les divers stades de précipitation par revenu après trempe dans cet alliage. Une étude plus détaillée a permis d'apporter quelques précisions supplémentaires sur la phase transitoire.

Le fait essentiel est que la phase hexagonale β′ précipite sous deux formes, qui diffèrent par leur texture et apparaissent avec une cinétique légèrement décalée.

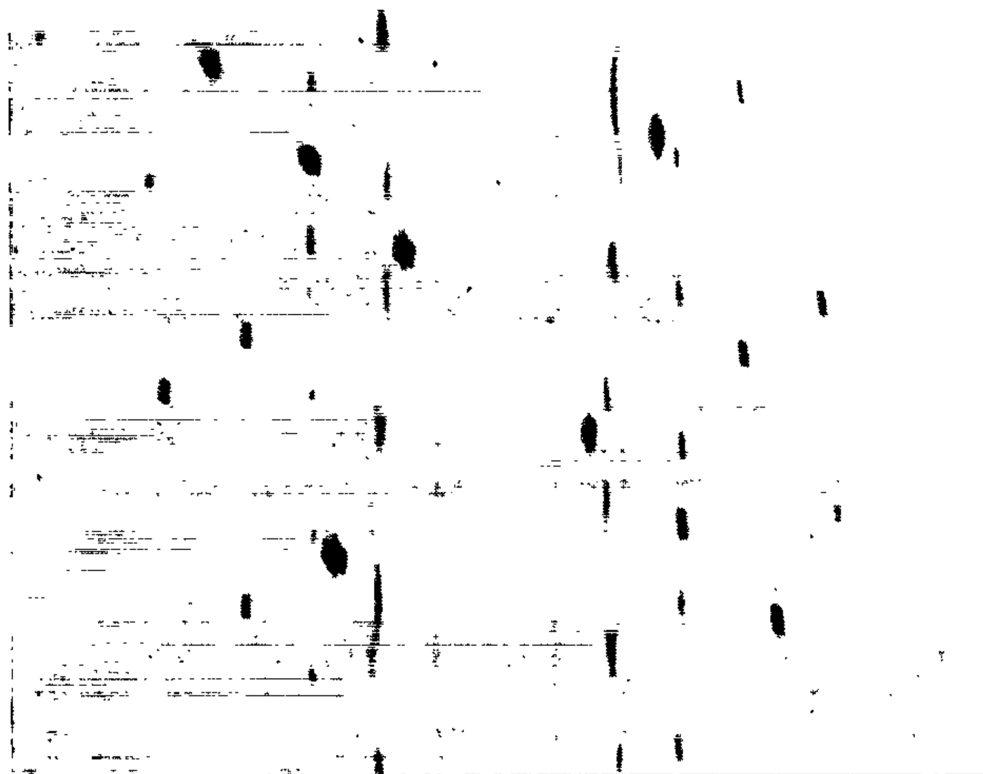


Fig. 1. — Un mois à 150°C.
Weissenberg, MoK_α, axe de rotation [0001] Mg, strate 0.

On observe d'abord une phase β'_1 qui est celle décrite précédemment ([1]). Ce sont des précipités en forme d'aiguilles, parallèles à l'axe sénaire du magnésium et qui présentent des défauts linéaires dans cette direction. Il y a trois familles de précipités, avec les relations d'orientation suivantes :

$$[11\bar{2}0]\,\beta'_1//[0001]\,\text{Mg} \quad \text{et} \quad [0001]\,\beta'_1//\langle 11\bar{2}0\rangle\,\text{Mg}.$$

Cette phase est pratiquement indécelable par la méthode de Debye-Scherrer; sur les diagrammes de cristal tournant, les taches données

par β'_1 ne sont jamais très nettes, même pour des vieillissements importants. Toutefois, l'étude de la répartition des diffusions dans les plans (0001) du réseau réciproque du magnésium, à l'aide de diagrammes de Weissenberg

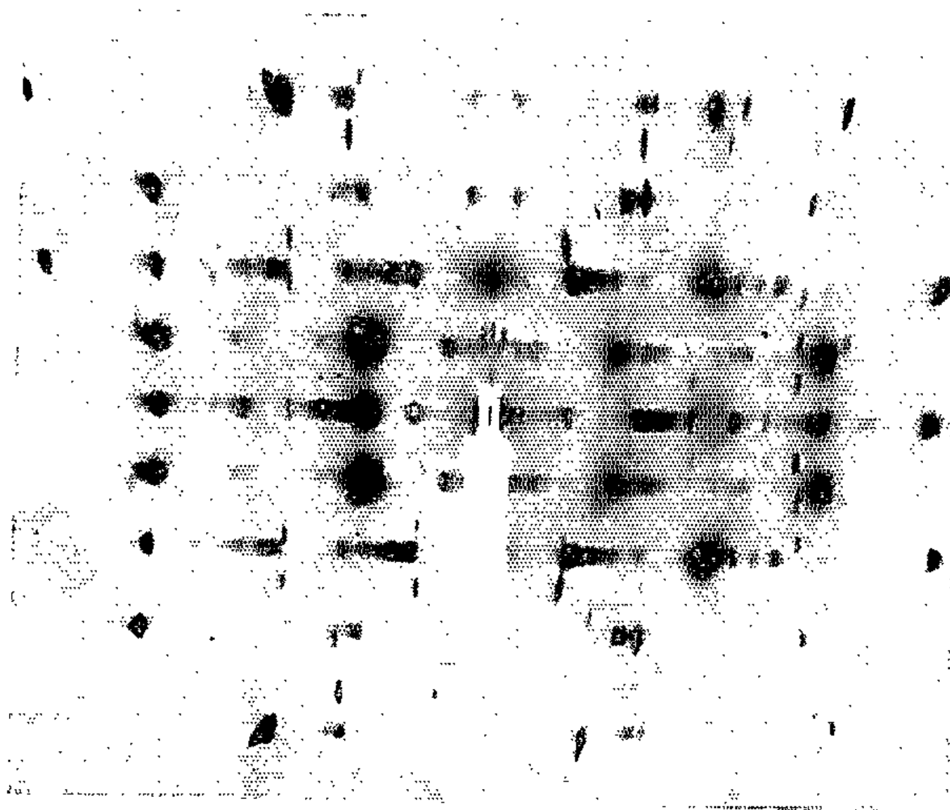


Fig. 2. — Deux jours à 250°C, cristal oscillant MoK_α, axe de rotation [0001] Mg.

effectués en rayonnement strictement monochromatique ([2]), montre que les maximums d'intensité correspondent à des taches importantes de $MgZn_2$. La figure 1 représente par exemple le diagramme de la strate

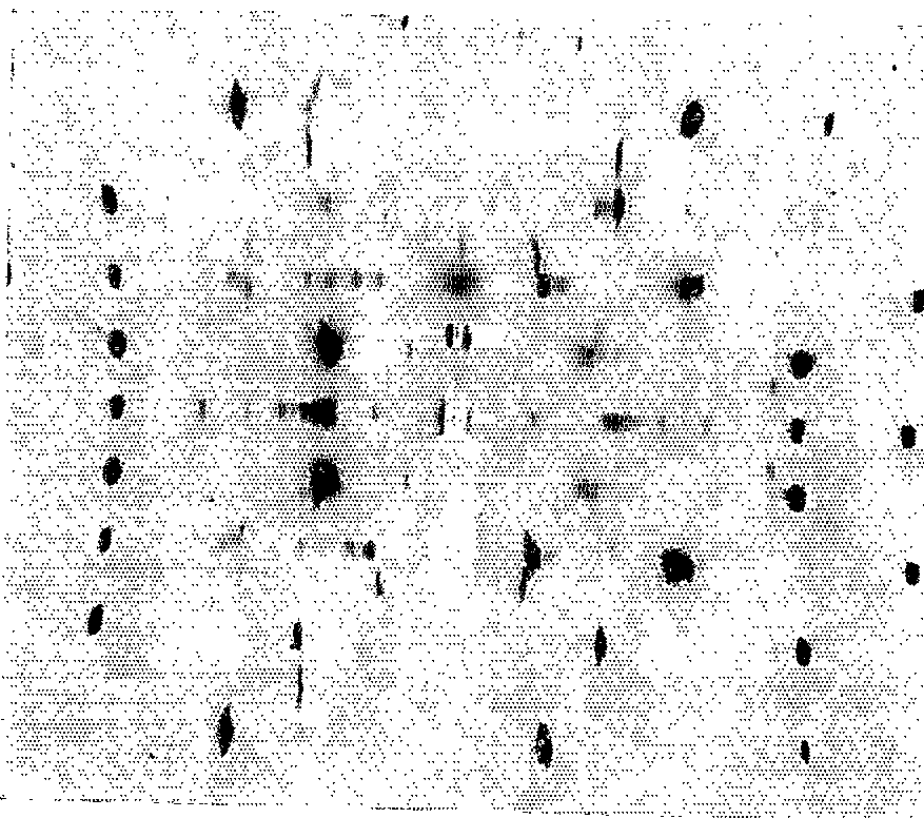


Fig. 3. — 45 jours à 250°C, cristal oscillant MoK_α, axe de rotation [0001] Mg.

équatoriale : alors que la traînée presque continue parallèle à la trace du piège est due aux réflexions $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ et (0002) de $MgZn_2$, d'autres taches intenses sont attribuables aux réflexions $(10\bar{1}3)$, $(20\bar{2}1)$, (0004), ... de $MgZn_2$.

Mais on observe très rapidement l'apparition de nouvelles taches, qui ne peuvent être données par β'_1. Certaines d'entre elles passent par un maximum d'intensité et s'atténuent ensuite pour des recuits prolongés, tandis que les autres se renforcent peu à peu (*fig.* 2 et 3). Ces deux systèmes de taches n'appartiennent pas au même précipité. Nous avons donc repris l'étude de l'alliage pour un vieillissement correspondant sensiblement au maximum d'intensité du premier système de taches supplémentaires, par exemple 2 jours à 250°C (*fig.* 2).

A ce stade, les diagrammes de Debye-Scherrer montrent des raies dont les distances réticulaires et l'intensité correspondent aux réflexions les plus intenses de $MgZn_2$. Les diagrammes effectués sur monocristaux

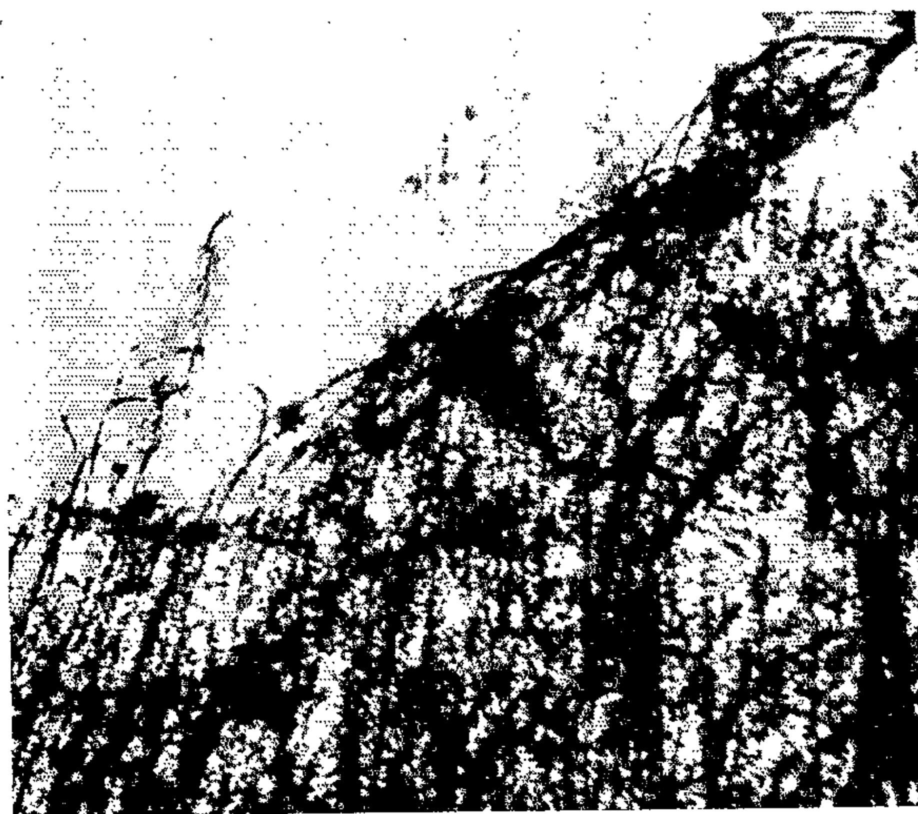


Fig. 4. — 1 h à 250°C.
Micrographie électronique (G × 30 000).

confirment ce résultat et permettent de préciser l'orientation du précipité par rapport à la matrice. Elle est différente de celle de β'_1 et nous désignerons cette phase par β'_2, pour laquelle

$$(0001)\,\beta'_2 // (0001)\,\text{Mg} \quad \text{et} \quad [11\bar{2}0]\,\beta'_2 // [10\bar{1}0]\,\text{Mg}.$$

Ces relations sont rigoureuses et l'on constate effectivement, en comparant la structure des plans (0001) de $MgZn_2$ et de la matrice, qu'ils ont une maille multiple commune.

La diffusion aux petits angles effectuée sur des monocristaux montre, en plus du disque correspondant aux aiguilles de β'_1 [1], une traînée perpendiculaire à ce disque. Ceci conduit à penser que les précipités β'_2 sont en forme de plaquettes parallèles au plan de base de la matrice Mg.

Le second système de taches supplémentaires mentionné plus haut appartient sans aucun doute à la phase d'équilibre β, dont la structure n'est pas encore complètement élucidée.

L'étude de la phase intermédiaire sous les deux formes β'_1 et β'_2 a été poursuivie par microscopie électronique. Les échantillons ont été examinés par transmission, après amincissement électrolytique à l'aide de la méthode décrite par Dewey et Brammar ([3]) adaptée aux alliages de magnésium.

Après 1 h à 250°C, les micrographies électroniques montrent de fines aiguilles de β'_1 (*fig.* 4), tandis que pour un vieillissement de 15 jours à 250°C, qui correspond d'après les rayons X à une forte proportion de β'_1 et β'_2 avec un peu de β, on observe des plaquettes de β'_2 perpendiculaires à de longues aiguilles de β'_1 (*fig.* 5). Les orientations de ces précipités par rapport à la matrice ont été déterminées par diffraction électronique localisée et elles sont conformes aux résultats donnés par les rayons X.

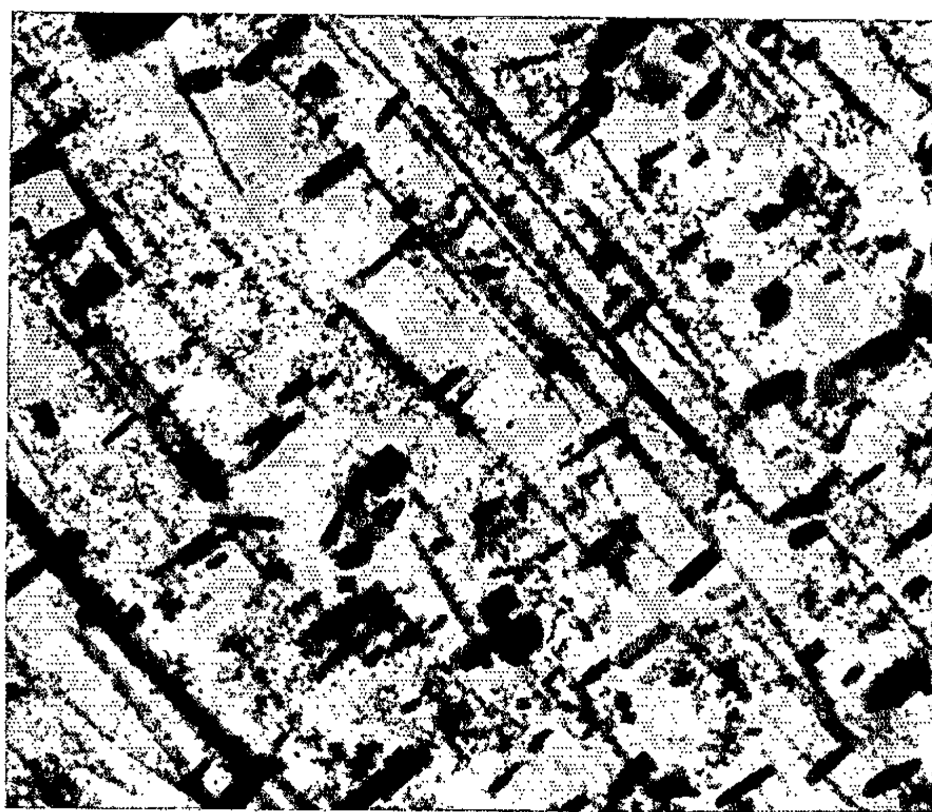


Fig. 5. — 15 jours à 250°C.
Micrographie électronique (G × 8 000).

La structure de ces deux phases est certainement très voisine de celle de $MgZn_2$, mais dans β'_1 l'organisation semble moins parfaite que dans β'_2. Il est d'autre part probable que le léger décalage noté dans la cinétique de β'_1 et β'_2 est lié à la forme de ces précipités, les conditions de germination étant apparemment plus difficiles pour les plaquettes que pour les aiguilles.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) J. Gallot, K. Lal, R. Graf et A. Guinier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2818.
([2]) J. Gallot et R. Graf, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 88, 1965, p. 149.
([3]) G. W. Briers, D. W. Dawe, M. A. P. Dewey et I. S. Brammar, *J. Inst. Metals*, 93, 1964-65, p. 77.

(*Laboratoire de Rayons X, Faculté des Sciences et Institut de Chimie de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Prédétermination de la contrainte-limite d'accommodation à partir de l'énergie nécessaire pour obtenir une déformation donnée. Cas de la fonte grise* ([1]). Note ([*]) de Mme **Elisabeth Plenard** et M. **Joël Plessier**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré qu'il existait dans le cas de la traction pour les fontes grises, une contrainte-limite d'accommodation σ_L en deçà de laquelle des contraintes répétées provoquent des déformations prenant progressivement un caractère d'élasticité. Cette contrainte σ_L peut être déterminée dès la première sollicitation, en considérant l'énergie nécessaire pour produire une déformation donnée sur le métal vierge.

L'assimilation de la limite d'élasticité à la limite de proportionnalité ne peut être faite dans le cas des fontes grises, puisque leur diagramme contrainte-déformation ne présente généralement pas de partie rectiligne.

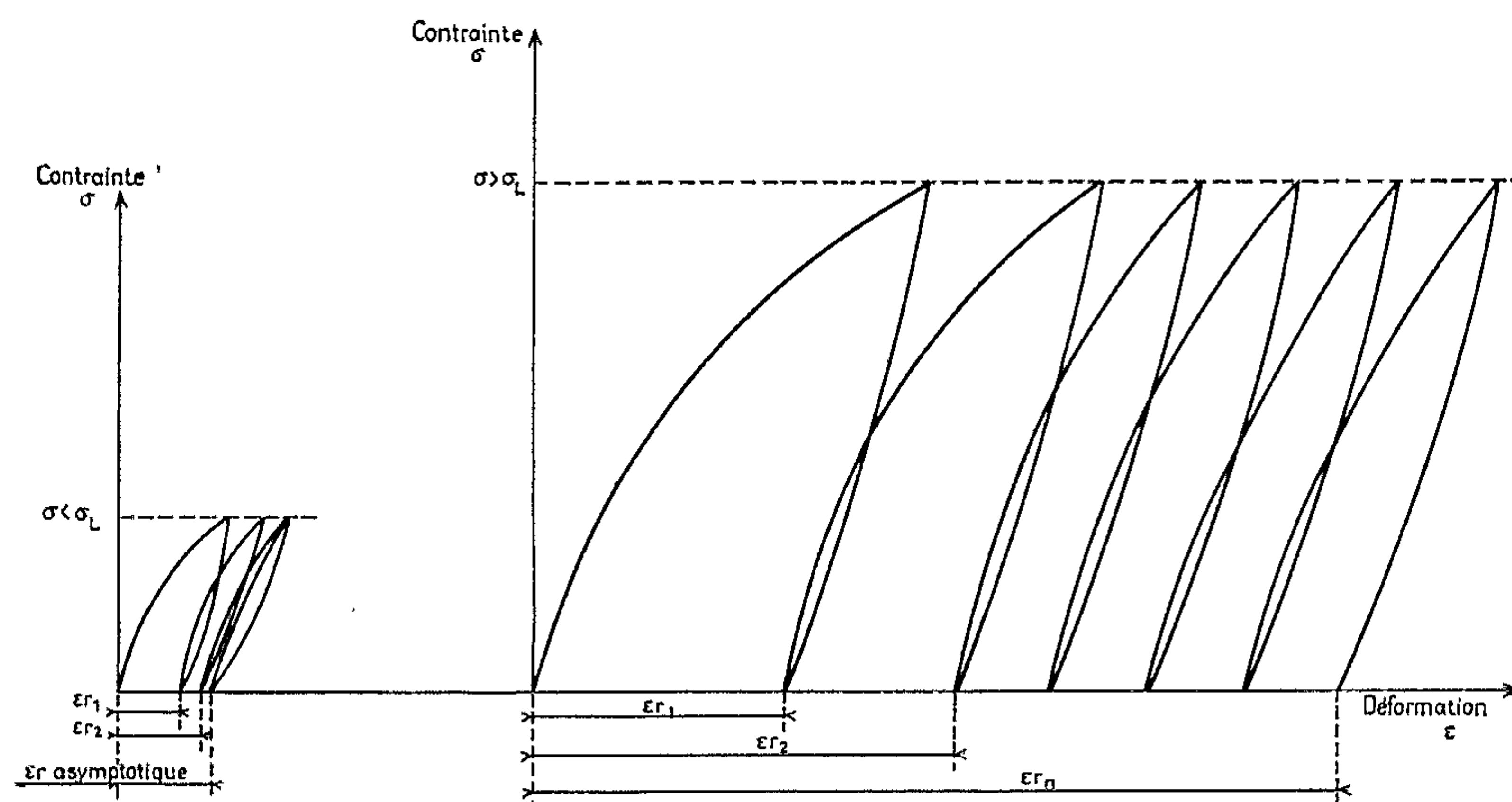


Fig. 1. — Schéma de l'évolution des cycles contraintes-déformations au cours de l'accommodation.

Il est également difficile de définir la limite d'élasticité comme la contrainte en deçà de laquelle on n'observe pas de déformation permanente lors du retour à l'état non contraint, puisqu'il existe toujours, aussi petite que soit la contrainte appliquée, une déformation résiduelle consécutive à la première mise sous contrainte.

Si l'on s'en tient donc à ces deux conceptions usuelles, la limite d'élasticité des fontes grises est nulle. Aussi avons-nous cherché une autre grandeur mieux adaptée au comportement des fontes grises permettant de définir un domaine où, dans des conditions déterminées, la fonte est susceptible de présenter un comportement élastique. En effet, l'étude des

cycles complets contrainte-déformation montre qu'il existe une contrainte σ_L en deçà de laquelle le cycle, bien que présentant toujours une déformation résiduelle lors des premières mises sous contrainte, s'accommode rapidement c'est-à-dire se ferme sur lui-même et reste stabilisé au cours de la répétition des mises sous contrainte (*fig.* 1).

Au delà de cette valeur σ_L le cycle ne se ferme jamais plus. La contrainte σ_L est bien une limite d'accommodation puisque au-delà il n'est plus possible

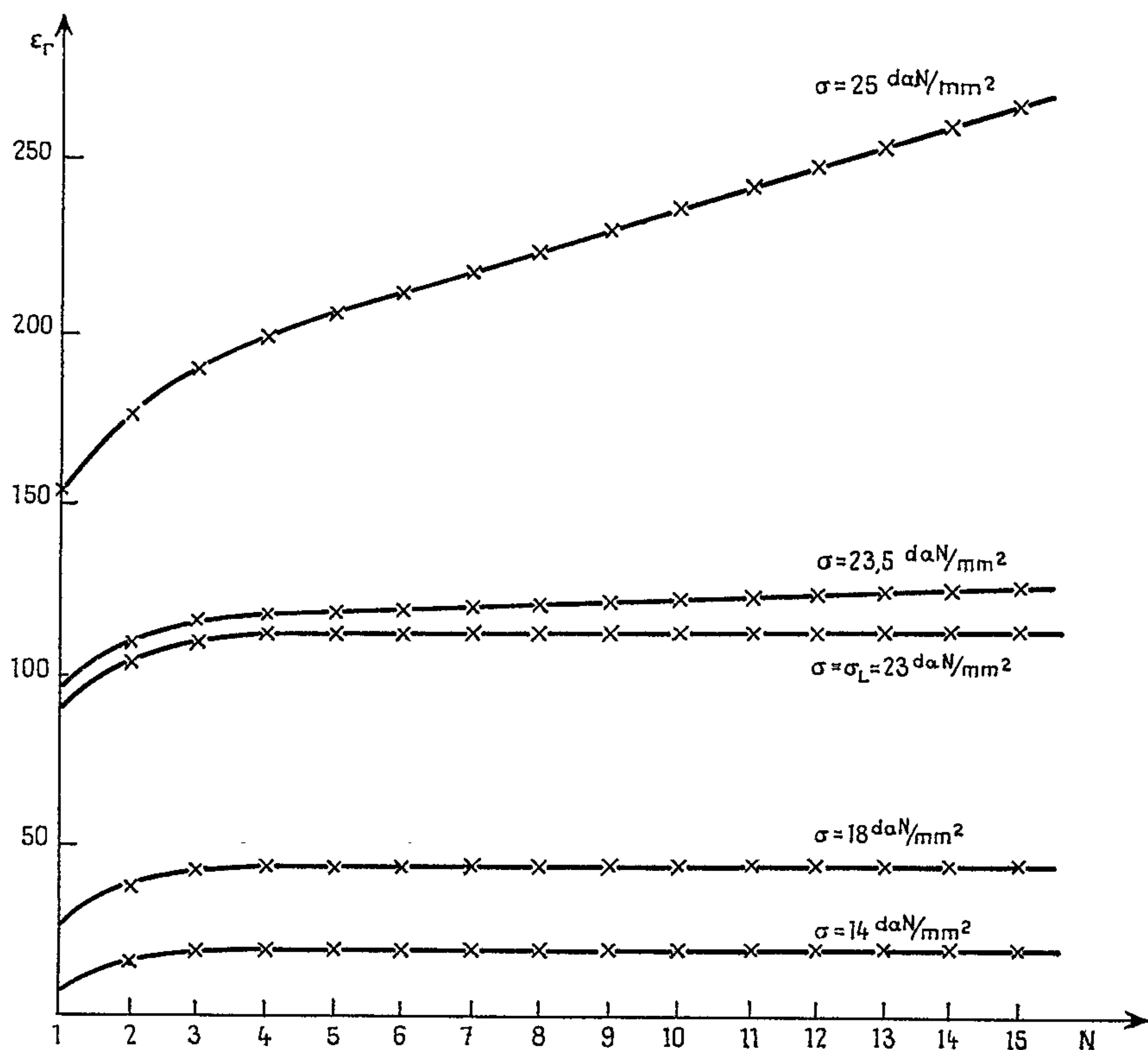


Fig. 2. — Évolution de la déformation résiduelle totale ε_r, en fonction du nombre N de cycles répétés, selon la contrainte maximale atteinte σ. Cas de la fonte F_t 30.

d'obtenir une stabilisation des déformations présentant un caractère d'élasticité parfaite; en pratique σ_L pourrait tenir, pour les fontes grises, le même rôle que la limite d'élasticité classique.

Pour déterminer avec précision la valeur de σ_L, on a tracé (*fig.* 2) en fonction du rang du cycle, l'évolution de la déformation résiduelle totale ε_r, obtenue au cours de la répétition des cycles successifs pour diverses valeurs de la contrainte maximale σ, prises comme paramètre. On a constaté que pour une valeur donnée de σ inférieure à σ_L, ε_r n'évolue plus et la courbe de la figure 1 présente une asymptote horizontale. La valeur de σ_L correspond à celle pour laquelle ε_r commence à croître continuellement et en conséquence l'asymptote devient oblique.

Quatre nuances de fontes grises à matrice perlitique et de structure graphitique nettement différentes, ont été examinées :

— trois fontes à graphite lamellaire F_l 14, F_l 26, F_l 30;

— une fonte à graphite sphéroïdal

ayant respectivement pour résistance à la traction, 14, 26, 30 et 85 daN/mm². Les cycles complets (aller-retour), répétés, de mise sous traction, ont été

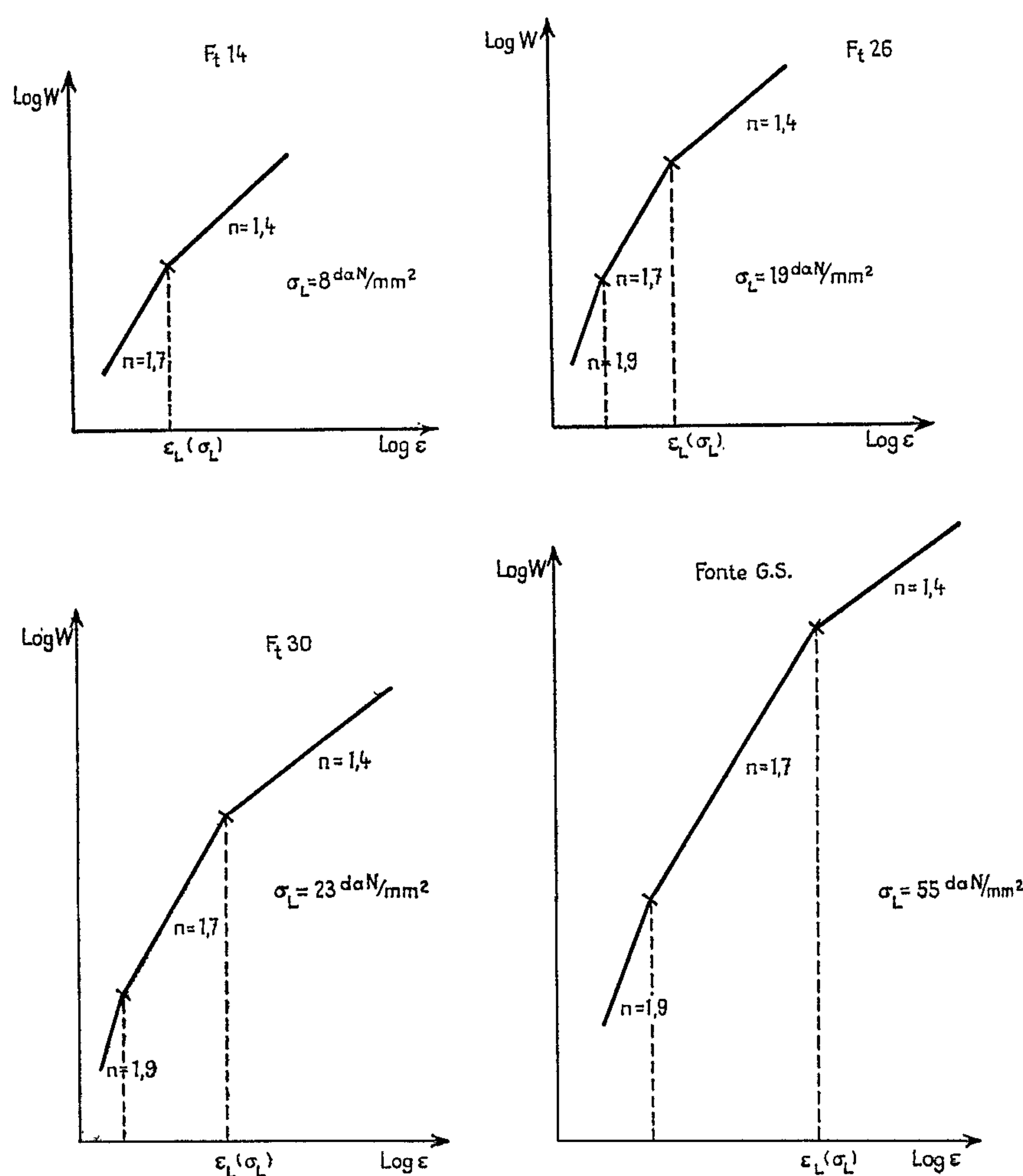


Fig. 3. — Détermination de σ_L à partir de l'énergie W fournie pour obtenir une déformation donnée ε du métal vierge.

effectués sur une machine de fluage-relaxation TR II (Chèvenard-Joumier), spécialement adaptée à ce genre de mesures précises. Les contraintes de traction résultent de l'action de masses connues et les allongements sont mesurés par extensométrie mécanique et amplification électronique.

Pour les quatre fontes étudiées, σ_L prend respectivement les valeurs de 8, 19, 23 et 55 daN/mm². Cette contrainte-limite d'accommodation présente une importance pratique certaine, mais sa détermination telle que nous l'avons évoquée exige des mesures longues et délicates.

En fait toutes ces mesures ne sont pas indispensables car nous avons constaté que dès la première mise sous contrainte, il est possible de prévoir la valeur de σ_{D}. Pour cela nous avons considéré en fonction de la déformation ε, l'énergie fournie au cours de la première mise sous contrainte, et nous avons exprimé la loi $W = f(\varepsilon)$ en coordonnées logarithmiques. Cette courbe (*fig.* 3) fait apparaître plusieurs domaines linéaires de pentes différentes correspondant à des mécanismes distincts de déformation lors de la mise sous contrainte. Nous avons constaté que la contrainte — limite d'accommodation correspondait toujours à l'intersection de deux droites de pente 1,7 et 1,4 pour les nuances de fonte étudiées.

S'il est difficile, dans l'état actuel des essais sur fontes grises, d'interpréter ce qui se passe au cours de l'accommodation, on peut toutefois penser que les phénomènes qui la déterminent se manifestent dès la première mise sous contrainte, puisqu'ils ont une influence sur l'énergie nécessaire pour produire une déformation donnée du métal vierge.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide du Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique.

(*Laboratoire du Centre technique des Industries de la Fonderie*
44, avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de l'Institut Supérieur des Matériaux*
et de la Construction mécanique, 4, rue Gambetta, Saint-Ouen, Seine.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Biréfringence mécanique de copolymères polyesters insaturés-styrolène. Influence de la réticulation et de la température.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Rosso** et **Bernard Persoz**, présentée par M. Georges Champetier.

Une série de copolymères succinofumarates de diéthylène-glycol-styrolène est soumise, pour différentes températures, à des contraintes de traction constantes pendant que la biréfringence et l'allongement sont mesurés en fonction du temps. La biréfringence est une fonction linéaire décroissante de l'allongement aussi bien lors du fluage que de la recouvrance, mais les phénomènes diffèrent selon que le produit se trouve dans le domaine vitreux ou dans les zones de transition et d'élasticité caoutchoutique. La pente des droites biréfringence-allongement varie avec le nombre de nœuds de réticulation et avec la teneur en styrolène.

Les composés macromoléculaires étudiés et déjà décrits [1] sont obtenus en copolymérisant avec du styrolène une série de succinofumarates de diéthylène-glycol de masse moléculaire moyenne en nombre égale à $2\,000 \pm 100$. La proportion moléculaire de diacide insaturé par rapport à la quantité totale de diacide composant la chaîne de polyester, appelée m dans la suite de l'exposé, varie d'une préparation à l'autre de manière à

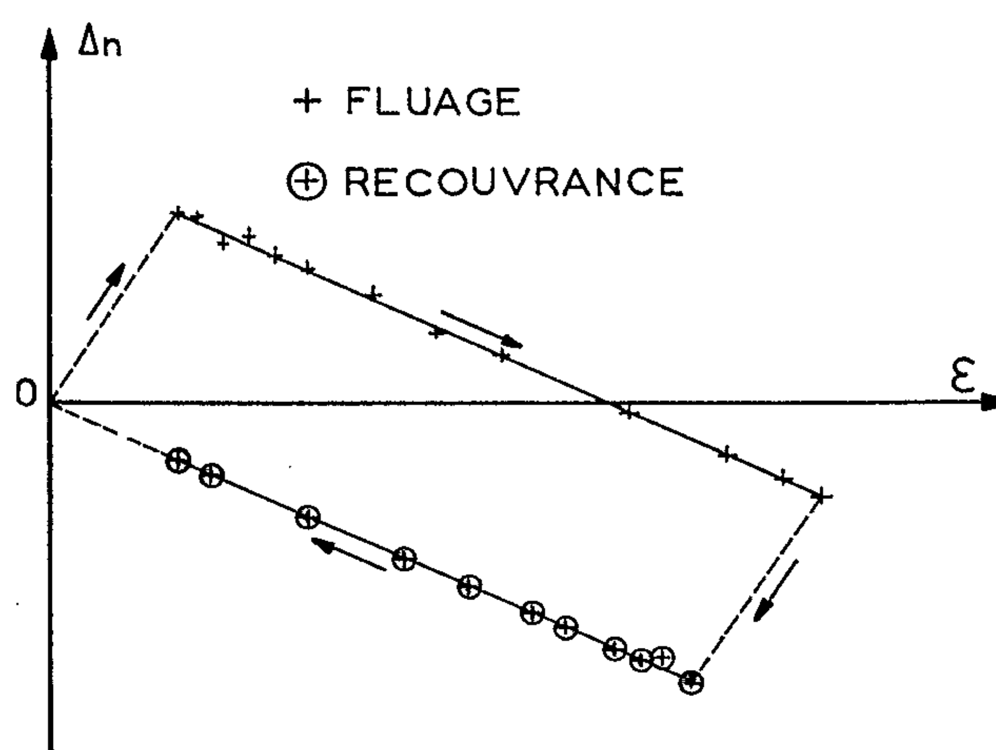


Fig. 1.

obtenir divers degrés de réticulation. La proportion moléculaire de styrolène par rapport à la quantité totale de diacide est appelée s. Le fluage de ces copolymères a été étudié en détail par ailleurs [2].

L'éprouvette, de forme parallélipipédique, est placée dans une étuve thermorégularisée. Un poids, accroché à l'instant $t = 0$ à un fléau, exerce sur l'éprouvette une contrainte constante comprise entre 10^6 et 5.10^7 C. G. S. Pendant le fluage puis la recouvrance succédant à la suppression de la charge, la biréfringence est mesurée par un procédé classique manuel.

Résultats expérimentaux. — *Relation avec la déformation.* — Dans tous les cas la biréfringence est une fonction linéaire décroissante de l'allongement aussi bien lors du fluage que de la recouvrance.

Pour l'état vitreux, la biréfringence, nulle en l'absence de contrainte, prend brusquement, au moment de l'application de celle-ci, une valeur positive (axe lent dans la direction de la traction) qui décroît lentement puis change de signe plus ou moins rapidement suivant le composé et la température. A la suppression de la charge, elle décroît brusquement de la quantité dont elle avait augmenté à l'application, puis elle tend lentement vers zéro. En portant sur un graphique la biréfringence Δn en fonc-

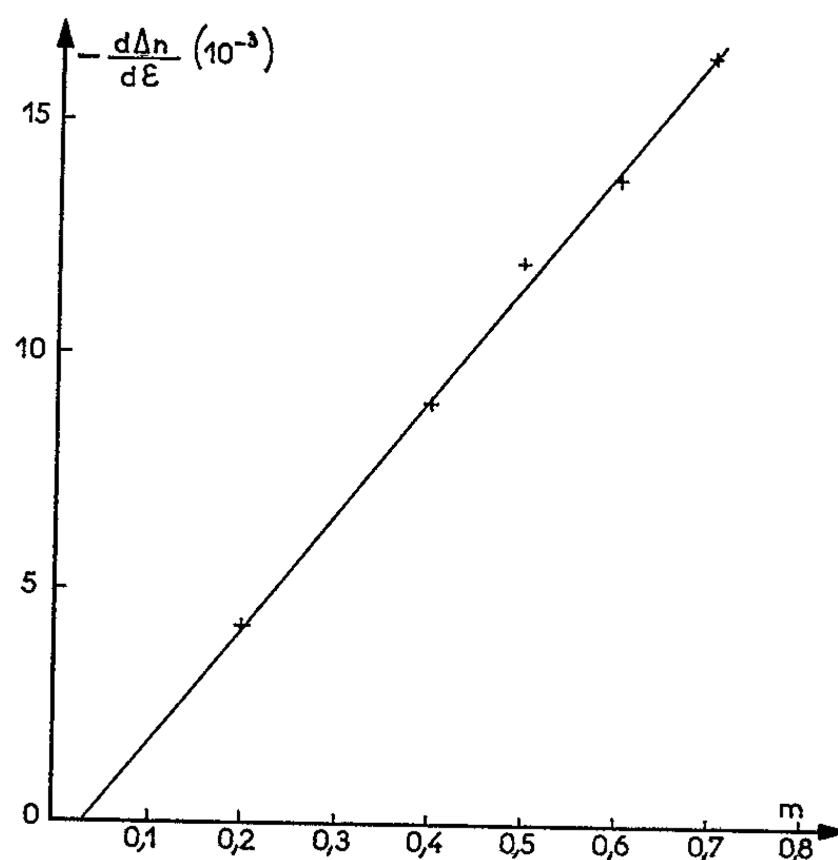


Fig. 2.

tion de la déformation ε (*fig.* 1), on trouve une droite qui ne passe pas par l'origine. A la recouvrance, les points expérimentaux s'alignent sur une seconde droite parallèle à la première et passant par l'origine. Nous avons constaté, pour le polystyrolène, qui est un corps non réticulé, que cette seconde droite, correspondant à la recouvrance, coupe l'axe des allongements en un point qui donne la déformation permanente que cette méthode permet ainsi de déterminer assez rapidement [3].

Lorsque le copolymère étudié se trouve dans la zone de transition, la biréfringence est négative dès le début et le reste par la suite. Il en est de même dans la zone d'élasticité caoutchoutique, à ceci près qu'elle varie peu avec le temps et qu'elle revient au zéro presque aussitôt après la suppression de la contrainte. Pour ces deux états, la biréfringence est proportionnelle à l'allongement aussi bien pendant le fluage que pendant la recouvrance.

Cette différenciation des résultats est à rapprocher dans une certaine mesure des phénomènes thermiques accompagnant le fluage de ces copolymères [4].

Influence de la teneur en nœuds de réticulation. — Une réticulation croissante élève naturellement la température de transition vitreuse et par cela modifie l'allure des phénomènes observés à une température donnée. Mais les pentes $d\Delta n/d\varepsilon$ définies par les variations de la biréfringence en fonction de la déformation varient peu avec la température et possèdent à peu près la même valeur de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure 2 montre que $d\Delta n/d\varepsilon$ est, pour $s = 1,2$, une fonction linéaire croissante du taux de nœuds de réticulation m.

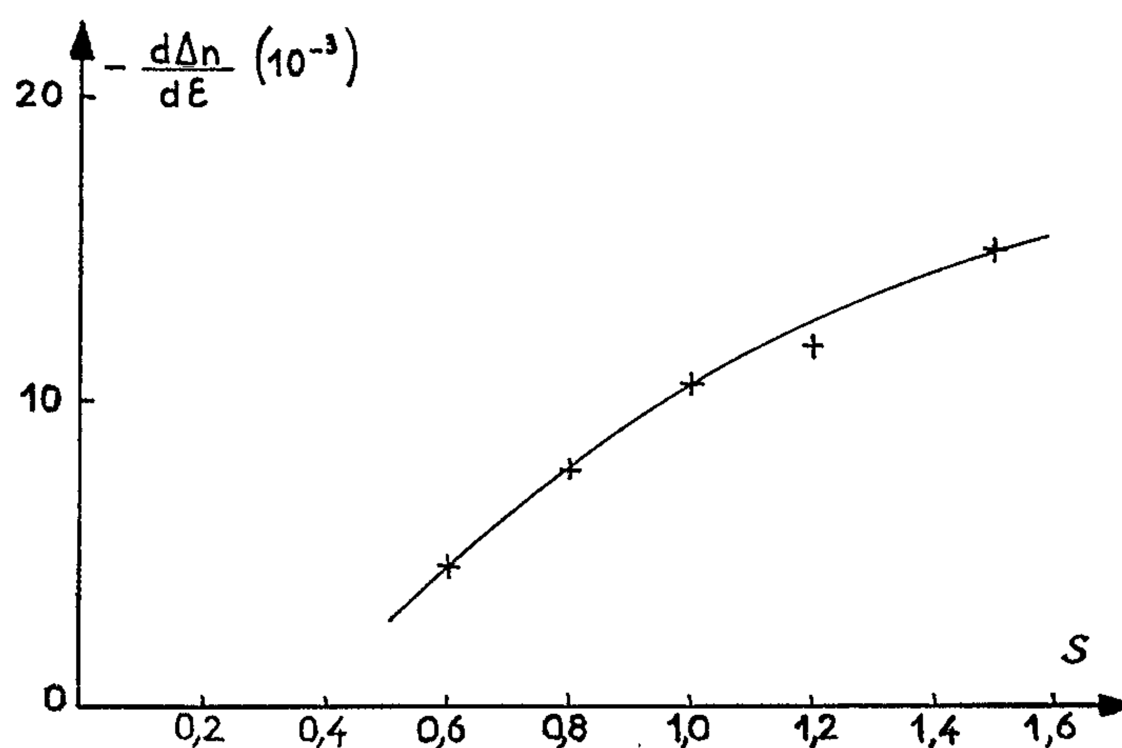


Fig. 3.

Influence de la teneur en styrolène. — De même que la proportion de nœuds de réticulation, le taux de styrolène s agit sur la pente $d\Delta n/d\varepsilon$ sans modifier l'allure des phénomènes. La figure 3 montre cette variation asymptotique, pour $m = 0,5$.

Conclusion. — Il semble certain que les variations observées sont dues aux mouvements des noyaux benzéniques du styrolène qui, après une déformation, reprennent leur orientation perpendiculaire à la chaîne avec un retard d'autant plus grand que la température est plus basse; ce retard devenant pratiquement nul dans les zones de transition et caoutchoutique. La linéarité de la relation entre la biréfringence et l'allongement à contrainte constante semble démontrer que, pour l'état vitreux, l'allongement retardé est intimement lié aux mouvements de ces noyaux.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1649.
(2) J. C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5550.
(3) B. Persoz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3189.
(4) J. C. Rosso, G. Grenier et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3068.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, 29, avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Condensations de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique avec divers diol, diphénol et diamines.* Note (*) de MM. **Jacques Danton**, **Ernest Maréchal** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

L'acide trifluorométhyl-3 glutarique a été polycondensé avec divers dialcool, diphénol et diamines. Les polycondensats obtenus ont une faible masse moléculaire sauf dans le cas du produit de condensation du bis-*p*-hydroxyphényl-2.2 propane (bis-phénol A).

Les polyamides et polyesters qui ont été préparés à partir de l'acide glutarique ont des masses moléculaires très faibles [(1), (2)]. Nous avons de notre côté cherché à élaborer des polycondensats de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique.

Nous avons à cet effet condensé soit le diacide, soit le dichlorure avec divers diol, diphénol et diamines.

L'acide trifluorométhyl-3 glutarique a été décrit par Vergnaud et Pastour (2). Nous avons préparé le dichlorure correspondant par action de PCl_5 sur le diacide.

C'est un liquide : n_D^{25} 1,4208.

Analyse : $C_6H_5Cl_2F_3O_2$, calculé %, C 30,38; H 2,11; trouvé %, C 30,2; H 2,2.

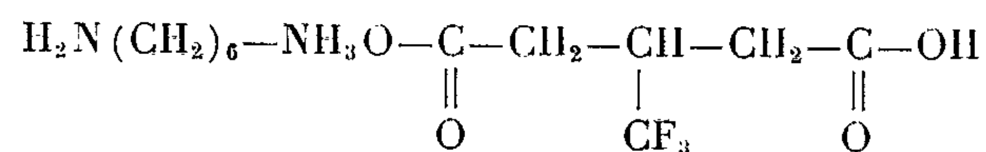
Avec l'ammoniaque on passe du dichlorure au diamide



$$CF_3{-}CH(CH_2{-}CONH_2)_2, \qquad (F\ 233\text{-}234^{\circ}C).$$

Analyse : $C_6H_9F_3N_2O_2$, calculé %, C 36,40; H 4,55; N 13,13; trouvé %, C 36,4; H 4,8; N 13,6.

1. *Polycondensations de l'hexaméthylène diamine et de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique.* — On a préparé les polycondensats de l'hexaméthylène diamine à partir du sel formé par une molécule du diacide et une de la diamine.



$$H_2N(CH_2)_6{-}NH_3O{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\overset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

Ce sel est obtenu par agitation, à froid, d'une solution dans l'alcool absolu d'hexaméthylène diamine et de diacide.

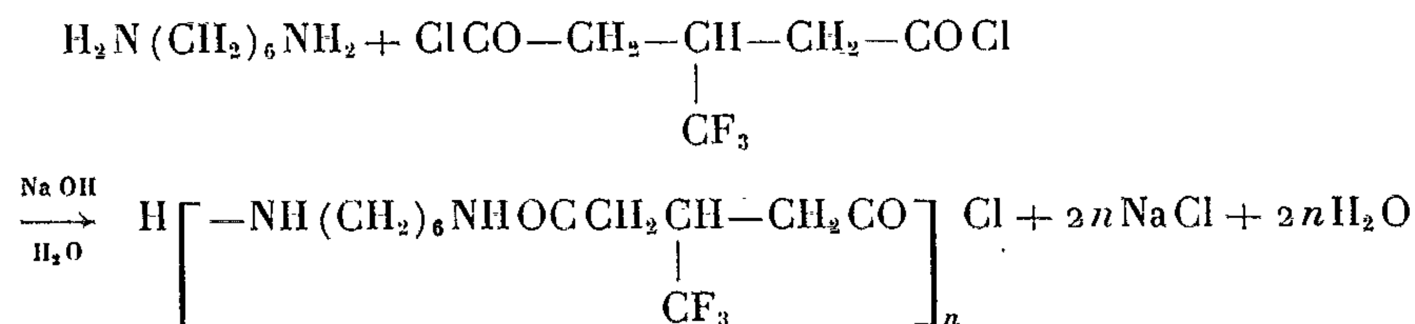
Cristaux blancs : F 172-173°C.

Analyse : $C_{12}H_{23}F_3N_2O_4$, calculé %, C 45,57; H 7,27; N 8,87; trouvé %, C 45,4; H 7,0; N 8,6. Rdt 90 %. Masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le camphre : 310 ± 30.

La polycondensation a été réalisée soit sous vide, soit en tube scellé et en ce cas il faut ouvrir périodiquement le tube afin d'éliminer l'eau formée, soit sous courant d'azote.

Le meilleur résultat a été obtenu avec ce dernier procédé, le temps de condensation étant de 4 h. La viscosité intrinsèque du polymère correspondant est $[\eta]$ (100 ml/g) = 0,27 : le point de fusion maximal est 225°C; l'existence d'une large zone de fusion montre une grande dispersion des masses moléculaires. On a trouvé $\overline{M}_n = 2200$.

On a également préparé des polycondensats de l'hexaméthylène diamine à l'aide du dichlorure de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique. Nous avons utilisé la méthode de polycondensation interfaciale décrite par P. W. Morgan [4]. Elle correspond au schéma réactionnel suivant :



Cette réaction est en concurrence avec l'hydrolyse du dichlorure; on sait que celle-ci est d'autant plus rapide que la chaîne carbonée du diacide est plus courte.

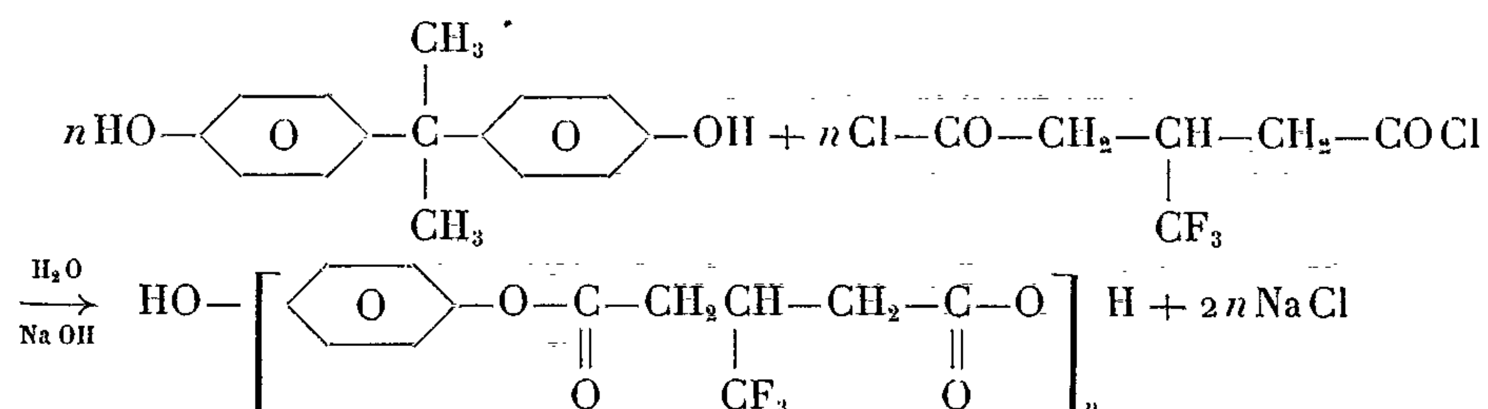
Dans une solution contenant 0,02 mole de diamine et 0,04 mole de soude dans 300 ml d'eau, on ajoute rapidement en agitant vigoureusement 0,02 mole de dichlorure dans 250 ml de tétrachlorure d'éthylène. On maintient l'agitation 5 mn; la viscosité intrinsèque la plus élevée $[\eta]$ (100 ml/g) = 0,65 correspond à une masse moléculaire $\overline{M}_n = 4\,500$ et le polymère fond à 225-226°C; le point de fusion ne varie pratiquement pas pour les polymères de masses moléculaires comprises entre 3 500 et 4 500. A titre de comparaison, signalons que Feddova [2], par polycondensation de l'acide glutarique avec le diamino-4.4′ diméthyl-3.3′ diphénylméthane a obtenu des polycondensats de masse moléculaire égale à 5 400.

Les masses moléculaires des différents polyamides ont été déterminées par dosage des groupes terminaux; pour les groupes NH_2 nous avons utilisé la méthode conductimétrique de Waltz [5] et pour les groupes acides la méthode conductimétrique de Fijolka [6].

2. *Polycondensation d'autres diamines.* — Les résultats sont en général très médiocres : avec l'éthylène diamine nous avons obtenu au mieux une viscosité intrinsèque $[\eta]$ (100 ml/g) = 0,09, à laquelle correspond une masse moléculaire de 800.

3. *Polycondensation avec le bis-p-hydroxyphényl*-2.2 *propane ou bisphénol* A. — Nous avons appliqué la méthode de polycondensation inter-

faciale employée par Eareckson (7) pour polycondenser le bis-phénol A avec divers diacides (adipique, sébacique, etc.). On a



Dans 200 ml d'eau distillée on introduit 2,93 g de soude ($7{,}32 . 10^{-2}$ mole), 2,93 g de diphénol ($3{,}6 . 10^{-2}$ mole) et 2 g de lauryl-sulfate de sodium (émulsionnant); on agite énergiquement et on ajoute rapidement une solution de 7,5 g de dichlorure ($3{,}6 . 10^{-2}$ mole) dans 110 ml de chloroforme; après 5 mn d'agitation on précipite le polyester par l'eau.

La viscosité intrinsèque la plus élevée $[\eta]$ (100 ml/g) = 0,13 correspond à une masse moléculaire comprise entre 11500 et 12 500 et le polymère fond à 80°C : Eareckson (7) obtient par la même technique des viscosités intrinsèques respectivement égales à 0,08 et 0,10 en polycondensant les acides adipique et sébacique avec le bis-phénol A.

Les masses moléculaires ont été obtenues comme précédemment par dosage des groupes terminaux, en utilisant pour les groupes —COOH les méthodes de Fijolka (6) et de Staudinger [(8), (9)] et pour les groupes OH celle de Staudinger [(8), (9)].

4. *Polycondensation avec l'éthylène-glycol.* — Nous avons polycondensé directement le diacide et l'éthylène-glycol en chauffant leur mélange sous vide vers 200°C sous courant d'azote qui entraîne l'eau formée et le glycol qui n'a pas réagi (4). Après un temps de réaction de 3 h nous avons récupéré un polycondensat visqueux, très soluble dans l'alcool, imprécipitable par l'eau et de masse moléculaire inférieure à 500. Dans les mêmes conditions et avec l'acide glutarique, Yojiro Tsujuki (1) a obtenu des masses moléculaires de 600 à 700.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) YOJIRO TSUJUKI, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 8, 1933, p. 313-316.
(2) O. FEDDOVA, I. P. LOSEV et S. A. ZAKOSHCHIKOV, *Vysokomolekul, Soedin*, 5, 1963, p. 531-534.
(3) S. VERGNAUD et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 958.
(4) P. W. MORGAN, *Macromolecular syntheses*, 1, p. 13-16.
(5) J. E. WALTZ et G. B. TAYLOR, *Analyt. Chem.*, 19, 1947, p. 448.
(6) FIJOLKA, P. J. LENZ et F. RUNGE, *Makromol. Chem.*, 23, 1957, p. 60.
(7) W. M. EARECKSON, *J. Pol. Sc.*, 40, 1959, p. 399.
(8) H. STAUDINGER, *Makromol. Chem.*, 5, 1950, p. 5.
(9) H. STAUDINGER, *Makromol. Chem.*, 22, 1957, p. 60.

(*I. N. S. de Chimie industrielle de Rouen, Mont Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de quelques champs d'interaction moléculaire.* Note de M. **Louis Kaiser**, transmise par M. Paul Pascal.

Une formule précédemment proposée est appliquée à quatre milieux thermodynamiques pour en préciser la présentation géométrique des molécules et leur état de polarisation liés à une interaction inégalement centrale.
Conjointement, on localise le domaine d'application du modèle cellulaire.

La formule déjà proposée ([1]) pour déterminer les constantes énergétique ε^* et géométrique σ de l'interaction moléculaire à partir de la variation expérimentale de la chaleur molaire de vaporisation Λ et de la masse spécifique en phase liquide μ en fonction de la température Θ (°K) traduit les hypothèses du modèle cellulaire ([2]) par l'expression ci-dessous, où N est le nombre d'Avogadro; k, la constante de Boltzmann; M, la masse molaire et Z la coordinence d'une molécule :

$$(1)\qquad \Lambda = -\frac{1}{2}Nk\Theta - \frac{1}{2}Z\varepsilon^*\frac{N^3\sigma^6}{M^2}\left[1,01\left(\frac{N\sigma^3}{M}\right)^2\mu^4 - 2,41\mu^2\right].$$

L'usage de l'expression (1) permet de préciser le comportement de molécules susceptibles de présenter à des degrés distincts des écarts à la sphéricité et à l'absence de polarisation exigées par le modèle cellulaire.

A partir d'une expérimentation portant sur la compressibilité et sur la viscosité [([3]), ([4]), ([5])], les paramètres ε^*/k et σ ci-dessous ont été déduits pour le benzène (I), l'heptane normal (II), le tétrachlorure de carbone (III), le sulfure de carbone (IV) :

	I.	II.	III.	IV.
$\frac{\varepsilon^*}{k}$ (°K)	440	282	327	488
σ (Å)	5,270	8,8	5,881	4,438

La substitution de ces paramètres dans (1) donne respectivement :

$$(2)\qquad \Lambda_{I} = -\Theta - 7\,000\,(1,33\,\mu^4 - 2,41\,\mu^2);$$

$$(3)\qquad \Lambda_{II} = -\Theta - \frac{1}{2}\times 6\,768\times 17,766\,(17,766\times 1,01\,\mu^4 - 2,41\,\mu^2);$$

$$(4)\qquad \Lambda_{III} = -\Theta - \frac{1}{2}\times 7\,848\,(1,01\times 0,4096\,\mu^4 - 2,41\times 0,64\,\mu^2);$$

$$(5)\qquad \Lambda_{IV} = -\Theta - 5\,856\,(1,01\times 0,2319\,\mu^4 - 2,41\times 0,4816\,\mu^2).$$

A partir des données expérimentales de μ à diverses températures (°C) pour le benzène ([6]), l'heptane normal ([6]), le tétrachlorure de carbone ([7]), le sulfure de carbone [([8]), ([9])] les équations (2), (3), (4), (5) donnent la chaleur molaire de vaporisation théorique Λ qu'on compare aux valeurs

expérimentales Λ^E du benzène [10] de l'heptane normal [10], du tétrachlorure de carbone [11], du sulfure de carbone [11] sur les tableaux ci-dessous

θ (°C)	120.	140.	160.	180.	200.	220.	240.	260.
Λ_I (cal/mole)	6 957	6 087	5 817	5 487	5 117	4 877	4 177	3 517
Λ_I^E (cal/mole)	6 757	6 465	6 162	5 824	5 371	4 859	4 224	3 500

θ (°C)	140.	160.	180.	200.	220.	240.	260.	280.
Λ_{III}	5 630	5 590	5 480	5 310	5 050	4 670	4 160	2 980
Λ_{III}^E	6 200	5 870	5 480	5 060	4 550	3 950	3 110	1 610

θ (°C)	0.	20.	40.	60.
Λ_{IV}	7 207	7 027	6 862	6 617
Λ_{IV}^E	6 820	6 675	6 480	6 260

θ (°C)	80.	100.	...
Λ_{II}	Valeurs négatives		...
Λ_{II}^E	7 952	7 590	...

(I) L'interaction moléculaire dans le benzène, statistiquement sphérique et non polaire, est bien représentée par le potentiel de Lennard-Jones et Devonshire.

(II) Les moléculaires linéaires d'heptane normal ne vérifient pas un tel potentiel.

(III) Le tétrachlorure de carbone, statistiquement sphérique, ne vérifie le modèle cellulaire que dans un domaine étroit de température (140-220°C) éloigné du point critique.

La confrontation avec l'expérience (Λ_E^{III}) révèle, pour des températures croissantes, une diminution de l'attraction moléculaire plus rapide que s'il ne s'agissait que de forces de dispersion. Ceci met en évidence des forces non centrales.

(IV) Le sulfure de carbone vérifie le modèle avec une incertitude de 5 à 6,8 % qui s'inscrit dans la dispersion des données expérimentales utilisées. Statistiquement, ces molécules révèlent un comportement de symétrie sphérique et une interaction moléculaire qui ne présente aucune contribution appréciable de caractère dipolaire.

(1) H. Brusset et L. Kaiser, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6086.
(2) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A, 163, 1937, p. 53.
(3) Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer-Verlag.
(4) O. M. Newitt, *Design of High Pressure Plant and the Properties of Fluids at High Pressure*, Oxford University Press, 1941.
(5) T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 8, 1933, p. 255.
(6) Lange's, *Hand book of Chemistry*, Inc. Sandusky, Ohio, 1940.
(7) S. Young, *Sc. Proc. Soc.*, Dublin, nouv. série, 12, 1910, p. 374.
(8) J. Timmermans, *Physico chemical Constants of pure organic compounds*, Elsevier Publishing Company, New-York, 1950, p. 612.
(9) R. Pierre, *Ann. Chim. Phys.*, 15, 1945, p. 325.
(10) J. C. de Wijs, *Rec. Trav. Chim.*, 62, 1943, p. 449-453.
(11) *International Critical Tables*, Mac Graw Mill Book Company, New-York, 5, 1929, p. 138.

(Centre de Recherches de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux.* L'isomère 1.3 *de la cyclohexathiodiimine* $S_6N_2H_2$. Note (*) de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

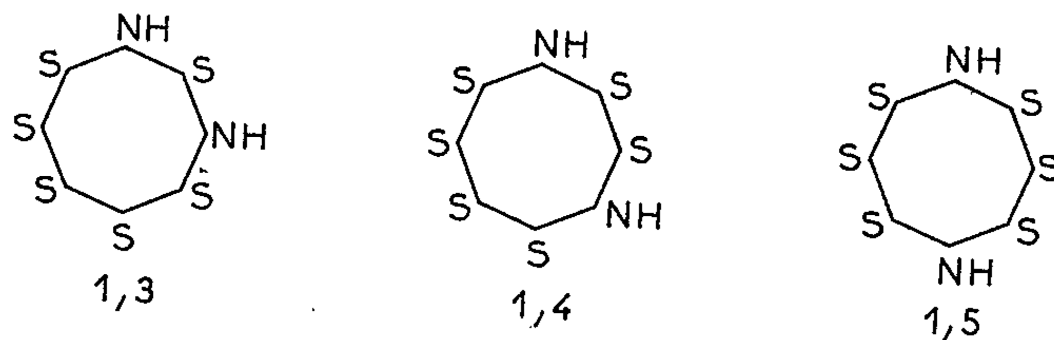
Du produit brut de réduction du chlorure de thiotrithiazyle ClS_4N_3 par l'hydrazine N_2H_4, on a réussi à isoler par chromatographie sur alumine activée, l'isomère 1.3 de la cyclohexathiodiimine $S_6N_2H_2$. Les paramètres de la maille élémentaire orthorhombique sont :

$$a = 8{,}11 \pm 0{,}02 \text{ Å}, \quad b = 12{,}91 \pm 0{,}05 \quad \text{et} \quad c = 7{,}12 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Une étude de la structure par radiocristallographie a été entreprise.

L'existence de la cyclohexathiodiimine $S_6N_2H_2$ a été annoncée comme probable dès 1957, par le fait que les analyses chimiques de S_7NH brut n'étaient pas souvent satisfaisantes (1) : elles laissaient supposer la présence d'un deuxième composé analogue, plus riche en azote, accompagnant S_7NH. La préparation du S_7NH brut est réalisée, rappelons-le, par la réaction classique entre le chlorure de soufre Cl_2S_2 et l'ammoniac sec NH_3.

Du produit brut de cette dernière réaction, J. Weiss a réussi à isoler à l'état pur (2) l'isomère 1.5 de la cyclohexathiodiimine $S_6N_2H_2$. Soulignons en effet que, théoriquement, trois isomères de ce composé sont possibles :



Les petites quantités obtenues ont cependant permis à J. Weiss d'effectuer une étude chimique de cet isomère, de préciser les dimensions de la maille orthorhombique et de déterminer la structure à partir des diagrammes de Weissenberg autour des axes *a* et *c*. Ils révèlent un cycle ondulé à huit maillons avec les groupes NH en position 1.5.

En utilisant de plus grandes quantités du même produit brut de réaction entre l'ammoniac et le chlorure de soufre, H. G. Heal (3) a pu, à son tour, isoler quelques milligrammes de chacun des trois isomères 1.3, 1.4, 1.5, et en indiquer quelques propriétés, en particulier les spectres infrarouges caractéristiques de chacun d'eux. La modicité des échantillons n'a sans doute pas permis une étude plus poussée (notamment la détermination des constantes cristallographiques).

Il est possible de préparer des quantités plus importantes du deuxième isomère 1.3 en particulier, en partant du produit brut de réaction entre

FORMULE		$S_6N_2H_2$ 1,5	$S_6N_2H_2$ 1,3
STRUCTURE		NH S S S S S S NH	NH S S S NH S S S (*)
NOMENCLATURE		cyclohexathio-1,5 imine	cyclohexathio-1,3 imine
FORME CRISTALLINE		fines aiguilles	88°
PARAMÈTRES CRISTALLINS		a = 7,864 Å	a = 8,11 ± 0,02 Å
		b = 12,830 Å	b = 12,91 ± 0,05 Å
		c = 7,386 Å	c = 7,12 ± 0,02 Å
VOLUME DE LA MAILLE		745 Å³	745,49 Å³
DENSITÉ	CALCULÉE	2,021 g/ml	1,982 g/ml
	TROUVÉE	2,000 g/ml	1,974 g/ml
M.	CALCULÉE	222,41	222,41
	TROUVÉE	224	221,22
Z		4	4
F		140° C	129,5° C
GROUPE DE SYMÉTRIE		D_{2h}^{16} Pnma	—
SPECTRE I.R. (**)	RÉGION NH	3328 cm^{-1}	3325 cm^{-1}
	RÉGION SN	814 cm^{-1}	778 cm^{-1} ; 837 cm^{-1}
$S_6N_2H_2$ ANALYSE cal.%	N 12,60	13,1	12,18
	S 86,50	88,0	88,20
	H 0,90	0,7	0,80
SOLUBILITÉ DANS LE S_2C		0,023 mol.	0,038 mol.

(*) Probable. (**) Spectre I.R. mesuré avec prisme de NaCl exact à ± 2 cm^{-1}. Solutions dans le S_2C dans une cellule de 0,3 mm

Fig. 1.

le chlorure de thiotrithiazyle ClS_4N_3 et l'hydrazine N_2H_4 selon la technique décrite dans une Note précédente ([4]).

Outre la cycloheptathioimine S_7NH et le nouveau composé cyclopentathiotriimine $S_5N_3H_3$, le produit brut contient encore des quantités appréciables de l'isomère 1.3 de la cyclohexathiodiimine $S_6N_2H_2$.

Pour l'isoler, on sépare d'abord la plus grande partie du $S_5N_3H_3$ par traitement avec le sulfure de carbone, ce composé étant en effet peu soluble dans ce solvant, tandis que le S_7NH et le $S_6N_2H_2$ très solubles,

passent en totalité dans le S_2C accompagnés de quantités non négligeables de soufre élémentaire.

La chromatographie de la solution sulfocarbonique sur colonne d'alumine activée, en utilisant comme éluant, tout d'abord le sulfure de carbone pur, puis l'alcool méthylique anhydre, permet de séparer aisément les constituants. Le soufre est le premier à se présenter, suivi aussitôt par le S_7NH et le $S_6N_2H_2$-1.3 qui est définitivement récupéré par désorption de l'alumine par l'alcool méthylique anhydre. Après évaporation de l'éluant,

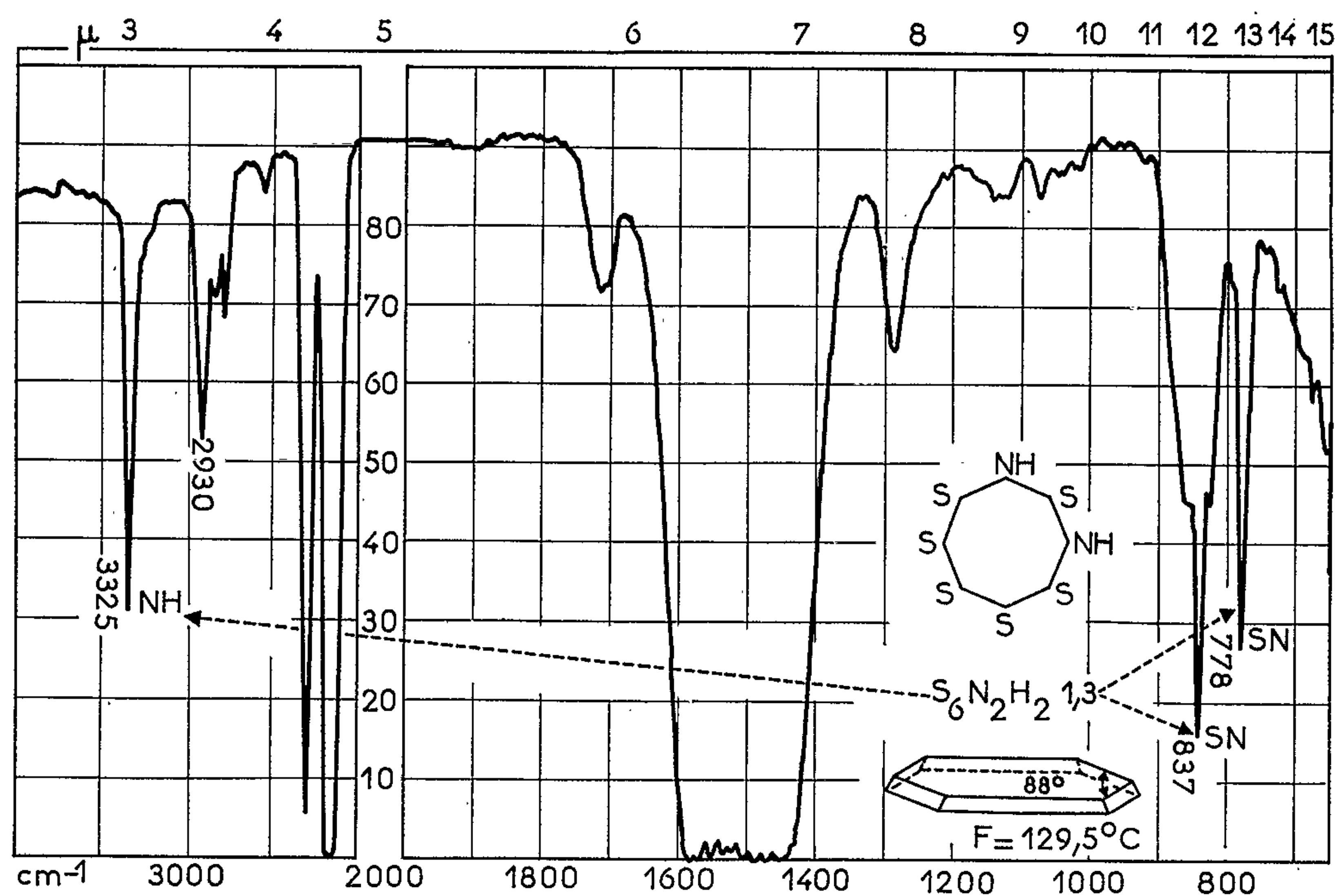


Fig. 2.

on recristallise dans le benzène. En partant de 35 g de produit brut, on obtient 3,18 g de $S_6N_2H_2$-1.3 à l'état pur.

Propriétés : Cristaux tabulaires à contour hexagonal allongé (*fig.* 1). Par chauffage, ils se colorent vers 120° et fondent à 129,5°C, avec décomposition et dégagement de NH_3.

La densité mesurée dans des solutions concentrées de chlorure de zinc est de 1,974 g/ml à 21°C; les paramètres de la maille élémentaire orthorhombique sont

$$a = 8,11 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 12,91 \pm 0,05 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 7,12 \pm 0,02 \text{ Å} \quad (cf. \text{ tableau}).$$

La masse moléculaire déduite 221,2 est en très bon accord avec la masse calculée 222,41. Analyse : $S_6N_2H_2$, calculé %, N 12,60; S 86,50; H 0,90; trouvé %, N 12,18; S 88,20; H 0,80.

L'examen du tableau fait ressortir que les paramètres a et b de la maille élémentaire dans l'isomère 1.3 sont légèrement plus grands que ceux de la maille de l'isomère 1.5 indiqués par Weiss, alors que le paramètre c est nettement plus petit; ceci provient vraisemblablement des positions différentes dans l'espace des groupements NH de chaque isomère. Malgré cela, le volume de la maille élémentaire reste très voisin pour les deux isomères. Les points de fusion pour chaque forme sont en revanche très éloignés.

Le spectre infrarouge de l'isomère 1.3 est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption dans la région SN (*fig.* 2) dont les maximums se placent à 778 et 836 cm^{-1}, tandis que l'isomère 1.5 ne possède, dans cette région, qu'une seule bande à 814 cm^{-1}; le dédoublement des bandes dans l'isomère asymétrique 1.3 s'explique par l'interréaction des deux groupes NH plus proches que dans l'isomère 1.5 dont la molécule est symétrique.

Nous poursuivons l'étude radiocristallographique de l'isomère 1.3 afin d'en préciser la structure.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1957, p. 267.

(2) J. WEISS, *Angew. Chem.*, 71, 1959, 246 et *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 190.

(3) H. G. HEAL, *Nature*, 199, 1963, p. 371.

(4) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1183.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Section de Chimie, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, propriétés cristallines et magnétiques des spinelles de composition :* $Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_xO_4$ *pour des valeurs de x comprises entre* o *et* 1. Note (*) de MM. **André Lecerf, Maurice Rault** et **Gérard Villers**, transmise par M. Paul Pascal.

On décrit les méthodes de préparation et de dosage de matériaux magnétiques à structure spinelle de composition : $Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_xO_4$ pour des valeurs de x comprises entre o et 1. La distribution des cations a été déterminée dans le composé correspondant à $x = 0{,}48$. On donne les valeurs du paramètre de la maille cristalline des températures de Curie et des aimantations spontanées à basses températures. On relie les propriétés magnétiques observées à la distribution des cations.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous avons décrit la préparation, les propriétés cristallines et magnétiques des spinelles de composition : $Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_xO_4$ pour des valeurs de x comprises entre 0,5 et 1. Le but de cette Note est l'étude de l'ensemble des spinelles; les valeurs de x seront donc comprises entre o et 1.

Les méthodes de préparation consistent à réduire par le manganèse métallique un mélange de TiO_2 et $MnTiO_3$ pour $0 < x < 2/3$ et un mélange des deux titanates $MnTiO_3$ et Mn_2TiO_4 pour $2/3 < x < 1$.

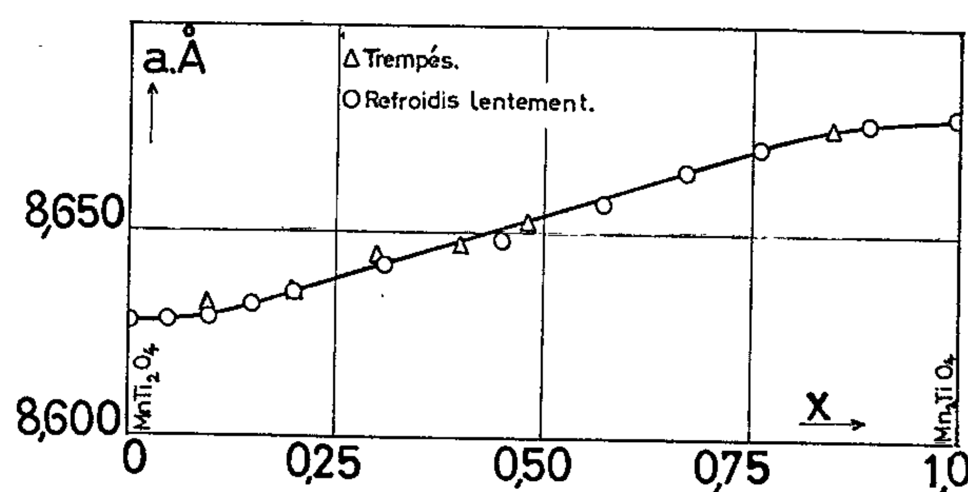


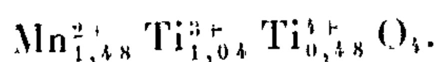
Fig. 1.

La formation des différents spinelles nécessite deux traitements thermiques de 8 h à 1200°C, sous argon, séparés par un broyage. Le second refroidissement s'effectue de 1200 à 900°C à une vitesse de 20°C/h, puis de 900 à 450°C à 10°C/h. Afin d'étudier l'influence des traitements thermiques sur les propriétés magnétiques, certains échantillons ont été trempés à l'eau depuis 1200°C.

Les différentes compositions ont été dosées par fluorescence X : le produit est dissous dans un fondant dont le constituant essentiel est le borax; les mesures ont été effectuées sur des perles de 30 mm de diamètre parfaitement homogènes. Dans ces conditions, les teneurs en manganèse et en titane sont déterminées avec une erreur qui ne dépasse pas 1 %.

Nous avons déterminé, pour chaque composition, la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. La courbe de la figure 1 représente, à la température ambiante, la variation de a en fonction de x. Le paramètre augmente régulièrement avec x et linéairement pour $0,20 \leq x \leq 0,80$; la courbe présente deux inflexions, à peu près symétriques, au voisinage des compositions limites. Le paramètre cristallin n'est pratiquement pas influencé par les traitements thermiques.

La distribution des cations a été déterminée pour le spinelle dont la formule correspond à $x = 0,48$:



$$Mn^{2+}_{1,48}\,Ti^{3+}_{1,04}\,Ti^{4+}_{0,48}\,O_4.$$

Ti^{3+} et Ti^{4+} n'ont pas été différenciés, le facteur atomique de diffusion adopté pour le titane est la moyenne arithmétique calculée à partir de la composition ci-dessus.

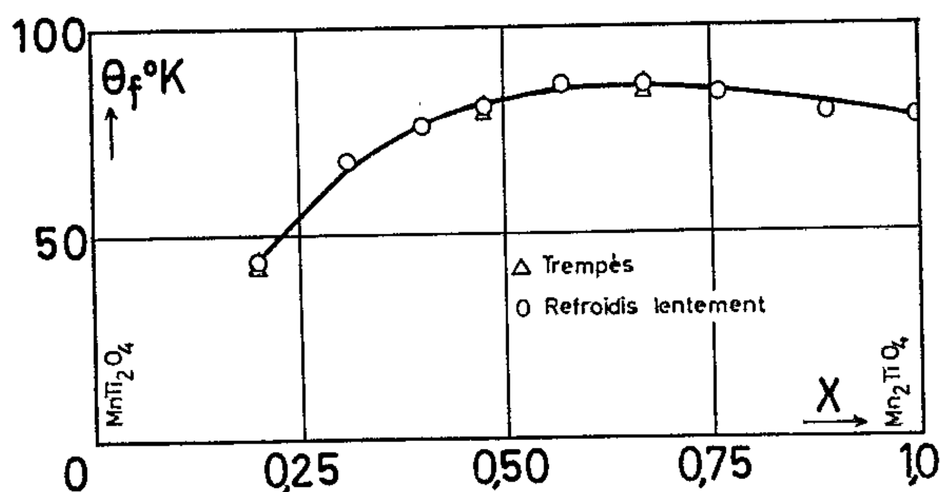
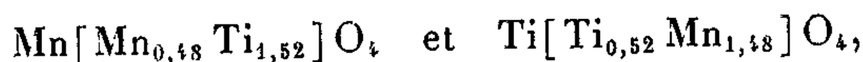


Fig. 2.

Les deux distributions extrêmes à envisager sont



$$Mn[Mn_{0,48}\,Ti_{1,52}]\,O_4 \quad \text{et} \quad Ti[Ti_{0,52}\,Mn_{1,48}]\,O_4,$$

les sites tétraédriques étant occupés respectivement par du manganèse et du titane exclusivement. Toutes les distributions intermédiaires sont possibles et nous désignerons par β le taux d'occupation des sites tétraédriques par le manganèse. La variation de la coordonnée réduite de l'atome d'oxygène par rapport à un réseau idéalement compact est désignée par δ.

Les valeurs de β et de δ ont été déterminées suivant la méthode préconisée par Huber (3). L'intensité de la raie étalon 440 a été prise égale à 100; les intensités des raies sensibles 220, 400 et 422 ont permis trois déterminations de β. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

h k l.	I_{obs}.	β (%).
2 2 0	65	104
4 0 0	44	100
4 2 2	23	93

On en conclut que : $\beta = 100\ \%$, la marge d'erreur étant de 10 % environ. Les sites tétraédriques sont donc occupés essentiellement par du manganèse. La valeur du déplacement de l'oxygène est $\delta = 0{,}006$ et celle du facteur de véracité R traduisant l'accord entre les intensités calculées et observées : $R = 0{,}05$.

Dans $MnTi_2O_4$ ($x = 0$), Mn_2TiO_4 ($x = 1$) et le composé intermédiaire étudié ci-dessus ($x = 0{,}48$), les sites A sont occupés par du manganèse à la précision des mesures près; il est donc légitime d'admettre qu'il en est de même pour tous les spinelles $Mn^{2+}_{1+x}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$, ce qui est d'ailleurs en bon accord avec la préférence de Ti^{3+} et Ti^{4+} pour la coordinence 6.

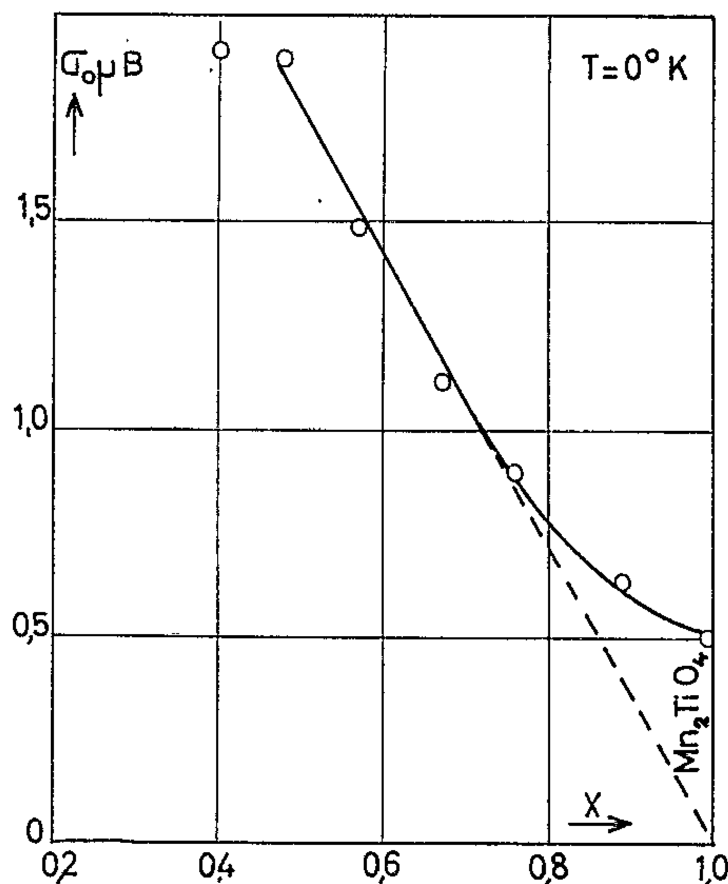


Fig. 3.

La variation de la température de Curie θ_f°K, en fonction de x, est traduite par la courbe de la figure 2. Elle présente un maximum très étalé correspondant sensiblement à $x \simeq 0{,}70$; on remarque en outre, que θ_f°K est insensible aux traitements thermiques effectués.

Dans le cas des échantillons refroidis lentement, et pour $x \geq 0{,}40$, l'examen des courbes d'aimantation (moment magnétique en fonction du champ appliqué) à T = 20,4 et 4,2°K, montre que la saturation est atteinte dans des champs de 20 000 Oe; il est alors possible de déduire la saturation absolue par extrapolation à 0°K. La courbe de la figure 3 représente la variation de la saturation absolue $\sigma_0\,\mu_B$ (exprimée en magnétons de Bohr par molécule) en fonction de x.

Pour $0{,}40 < x < 0{,}8$, la variation est linéaire et l'extrapolation à $x = 1$ conduit à une valeur nulle de l'aimantation. La distribution des cations donnée ci-dessus rend compte de cette linéarité dans le cadre du modèle

de Néel, la diminution de l'aimantation, quand x augmente, s'expliquant par la présence de quantités croissantes d'ions Mn^{2+} sur les sites octaédriques.

Dans le même intervalle de compositions les échantillons trempés possèdent une aimantation légèrement inférieure à celles des échantillons recuits. Comme nous l'avons indiqué dans une Note précédente ([1]) une migration, à haute température, d'une très petite quantité de titane vers les sites tétraédriques et, corrélativement de manganèse vers les sites octaédriques, peut rendre compte de ce phénomène.

Pour les valeurs de $x < 0{,}40$, les courbes d'aimantation en fonction du champ, relatives aux échantillons refroidis lentement et trempés présentent des différences notables et, en général, la saturation n'est pas atteinte dans des champs de 20 000 Oe.

Nous proposerons, ultérieurement, une interprétation des phénomènes magnétiques observés pour l'ensemble des compositions et pour les différents traitements thermiques effectués.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) A. LECERF et G. VILLERS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5073.

([2]) G. VILLERS et A. LECERF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1764.

([3]) M. HUBER, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde* et *Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'incorporation de l'acide* trans-*cinnamique* (^{14}C)-3 *dans les composés flavoniques de* Prunus Mahaleb. Note (*) de MM. **Albert Ville** et **Henri Pachéco**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide *trans*-cinnamique (^{14}C)-3 est incorporé par *Prunus Mahaleb* dans plusieurs composés flavoniques : naringénine, aromadendrine, taxifoline, prunine, glucosyl-7 aromadendrine, glucosyl-7 taxifoline. L'évolution de l'activité spécifique de chaque composé a été suivie en fonction du temps.

Récemment, nous avons apporté un fait nouveau dans la biogenèse des composés flavoniques chez les végétaux : l'acide cinnamique (^{14}C)-3 peut être incorporé dans des flavanones et des flavanonols :

— dans la robtine et la dihydrorobinétine par *Robinia Pseudoacacia* (1);

— dans la naringénine et l'aromadendrine par *Prunus Avium* (2).

Les résultats expérimentaux rapportés ici montrent que l'acide *trans*-cinnamique (^{14}C)-3 est aussi incorporé par *Prunus Mahaleb* dans différents composés flavoniques (aglycones et glucosides). La cinétique de l'incorporation a été suivie en fonction du temps, afin d'essayer d'établir une filiation entre les différents composés.

Une solution de *trans*-cinnamate de potassium (^{14}C)-3 (As : 250 μCi/mM) est administrée à un *Prunus Mahaleb* par perfusion de trois branches A, B, C (L = 1,5 m environ). L'expérience a été réalisée en mai 1964. Les branches A, B, C sont coupées respectivement 2, 17 et 58 jours après l'injection. Le principe de l'extraction et de la séparation des composés flavoniques a déjà été décrit (3). Après élution des chromatogrammes, la pureté de chaque substance a été déterminée et le dosage effectué par spectrophotométrie dans l'ultraviolet afin de déterminer leur radioactivité spécifique. En outre, celle-ci a été confirmée, après 58 jours, par conversion de chaque substance en une autre substance de même activité spécifique (tableau I) :

Tableau I.

Composés isolés de la branche C de *Prunus Mahaleb*.		Composés obtenus à partir des composés isolés.			
Composés.	As (cp/mn/mM).	Composés.	As (cp/mn/mM).	Composés.	As (cp/mn/mM).
Naringénine	340 000 ± 10 000	–	–	–	–
Aromadendrine	208 000 ± 6 000	Kaempférol	205 000 ± 6 000	–	–
Taxifoline	135 000 ± 4 000	Quercétine	130 000 ± 4 000	–	–
Prunine	920 000 ± 50 000	Naringénine	900 000 ± 45 000	–	–
Glucosyl-7 aromadendrine	1 475 000 ± 70 000	Glucosyl-7 kaempférol	1 500 000 ± 75 000	Kaempférol	1 440 000 ± 70 000
Glucosyl-7 taxifoline	1 600 000 ± 80 000	Glucosyl-7 quercétine	1 500 000 ± 75 000	Quercétine	1 600 000 ± 80 000

— la prunine a été hydrolysée en naringénine;

— les flavanonols et les glucosides de flavanonols ont été oxydés en flavonols et glucosides de flavanols ([3]);

— les glucosides de flavanols ont été à leur tour hydrolysés en flavonols.

Comme les trois branches n'ont pas le même poids, que la quantité d'acide cinnamique administrée à chacune est différente et que la quantité d'extrait sec varie avec chacune, afin de pouvoir comparer les activités spécifiques en fonction du temps, nous avons affecté à chaque branche un coefficient qui tient compte de la quantité d'acide cinnamique et du poids d'extrait sec, en attribuant le coefficient 1 à la branche A (tableau II). Les activités spécifiques sont obtenues en multipliant les activités mesurées par ce coefficient.

TABLEAU II.

	Branche.		
	A.	B.	C.
Durée de l'expérience (jours)	2	17	58
Poids de cinnamate administré (mg)	12	15	16,5
Poids de l'extrait sec obtenu (g)	3,12	2,13	3,5
Coefficient	1	0,55	0,82

Les variations de l'activité spécifique de chaque composé en fonction du temps sont traduites dans le diagramme n° 3.

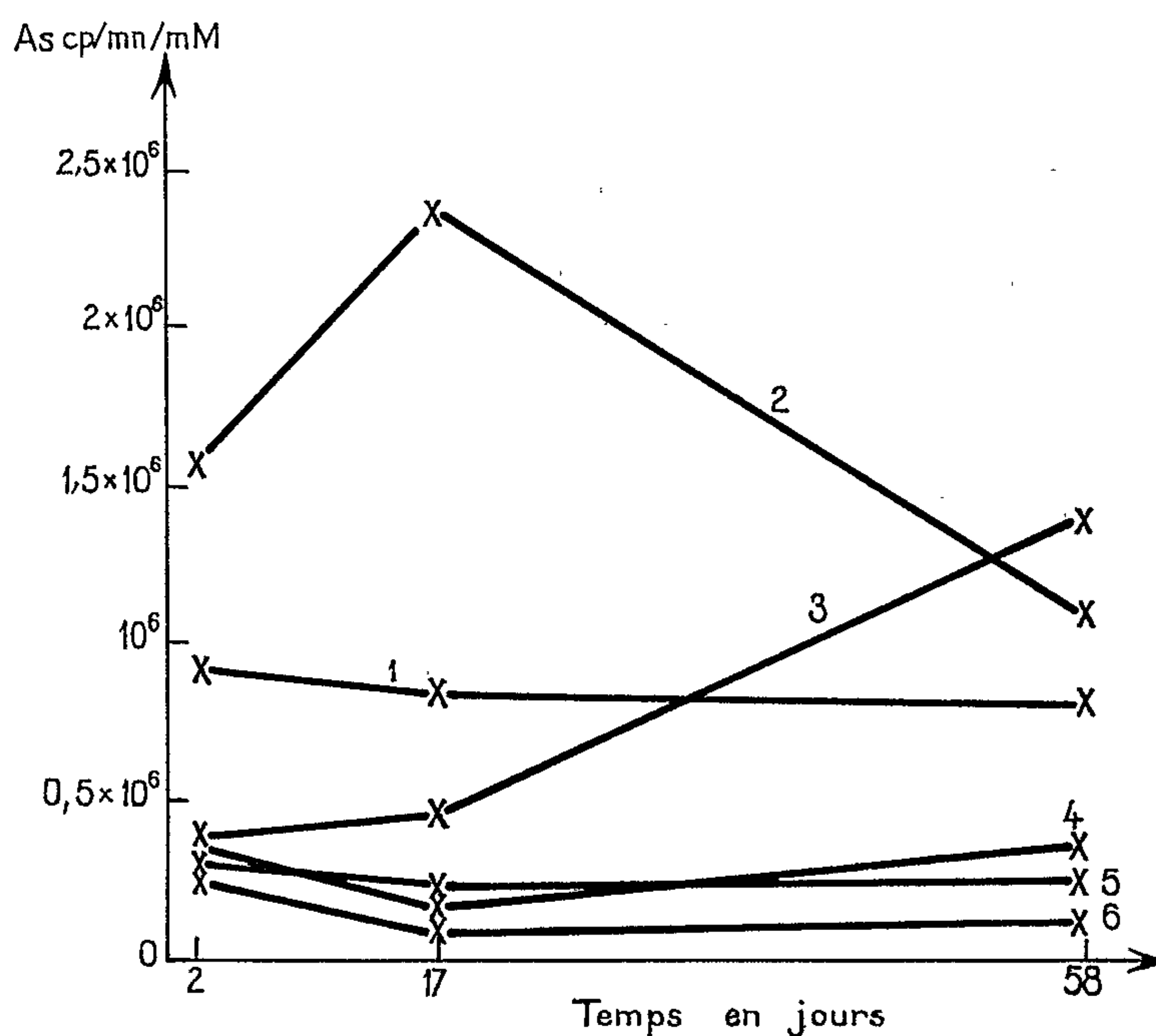


Diagramme n° 3.
1, prunine; 2, glucosyl-7 aromadendrine; 3, glucosyl-7 taxifoline; 4, naringénine; 5, aromadendrine; 6, taxifoline.

Plusieurs conclusions peuvent être dégagées :

1° Les activités spécifiques des glucosides sont toujours beaucoup plus élevées que celles des aglycones correspondants. Ce résultat confirmerait l'hypothèse avancée par l'un de nous : les glucosides pourraient être précurseurs des aglycones, le reste glucosyle étant éliminé par une glucosidase (4).

2° La glucosyl-7 aromadendrine est le composé le plus marqué (dilution 1 %). Comme son activité spécifique est toujours beaucoup plus élevée que celle de la prunine, il paraît exclu que cette dernière conduise directement, par oxydation en 3, au glucosyl-7 flavanonol. Un précurseur probable commun à ces deux glucosides pourrait être la glucosyloxy-4', trihydroxy-4.2'.6' chalcone.

3° Comme la décroissance de l'activité spécifique de la glucosyl-7 aromadendrine coïncide avec un accroissement de l'activité spécifique de la glucosyl-7 taxifoline, l'oxydation en 3' de la première pourrait conduire à la seconde.

Des expériences préliminaires ont montré que l'isotope est localisé dans plusieurs composés en 2.

(*) Séance du 21 juin 1965.

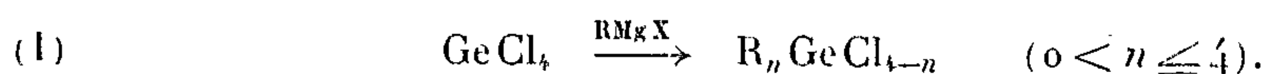
(1) A. Ville et H. Pacheco, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 312.
(2) A. Ville et H. Pacheco, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3110.
(3) A. Ville, Mme R. Ville et H. Pacheco, *Comptes rendus* 260, 1965, p. 206.
(4) H. Pacheco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1077.

(*Service de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de composés à liaison* GeH *par action de réactifs organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Mendelsohn**, **Franck Métras** et **Jacques Valade**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs examinent diverses interprétations de la formation de trialcoylgermanes R_3GeH au cours de l'alcoylation par voie magnésienne du tétrachlorure de germanium. Ils rejettent l'hypothèse d'un phénomène de réduction directe, et montrent l'existence transitoire d'un magnésien germanié conduisant, après hydrolyse, au trialcoylgermane.

L'action des composés organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium conduit à des mélanges de dérivés de substitution, suivant :



$$(1) \qquad GeCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_nGeCl_{4-n} \qquad (0 < n \leq 4).$$

La nature des composés obtenus dépend, principalement, des proportions des réactifs. En présence d'un excès d'organomagnésien, les dérivés $n = 4$ peuvent être atteints; la gêne stérique, lorsqu'elle est importante, limite à $n = 3$ la substitution des atomes de chlore.

Cependant, quelques rares exemples d'un déroulement inattendu de cette réaction ont été signalés, la présence de composés du type R_3GeH (R groupe alcoyle encombrant ou aryle) étant alors mise en évidence :

— L'action du tétrachlorure de germanium sur le bromure d'isopropylmagnésium conduit en particulier au triisopropylgermane; l'auteur attribue ce résultat à la gêne stérique du groupe isopropyle ([1]).

— Plus récemment, on a montré que les halogénures d'arylmagnésium, réagissent sur le tétrachlorure de germanium avec formation, entre autres, de triarylgermanes ([2]); l'hypothèse d'un magnésien intermédiaire comportant une liaison Ge—Mg, dont l'hydrolyse conduit au germane isolé, est avancée.

Nous avons observé, en série des composés organiques du germanium, des réactions anormales du même ordre, dont l'étude s'insère dans le cadre des recherches développées au laboratoire sur les halogénures du silicium, du germanium et de l'étain [([3]), ([4])].

La réaction du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le tétrachlorure de germanium, aboutit à la mise en évidence de quantités importantes, dans nos conditions expérimentales, de tricyclohexylgermane et de cyclohexène à côté des dérivés de mono, di et tri-substitution.

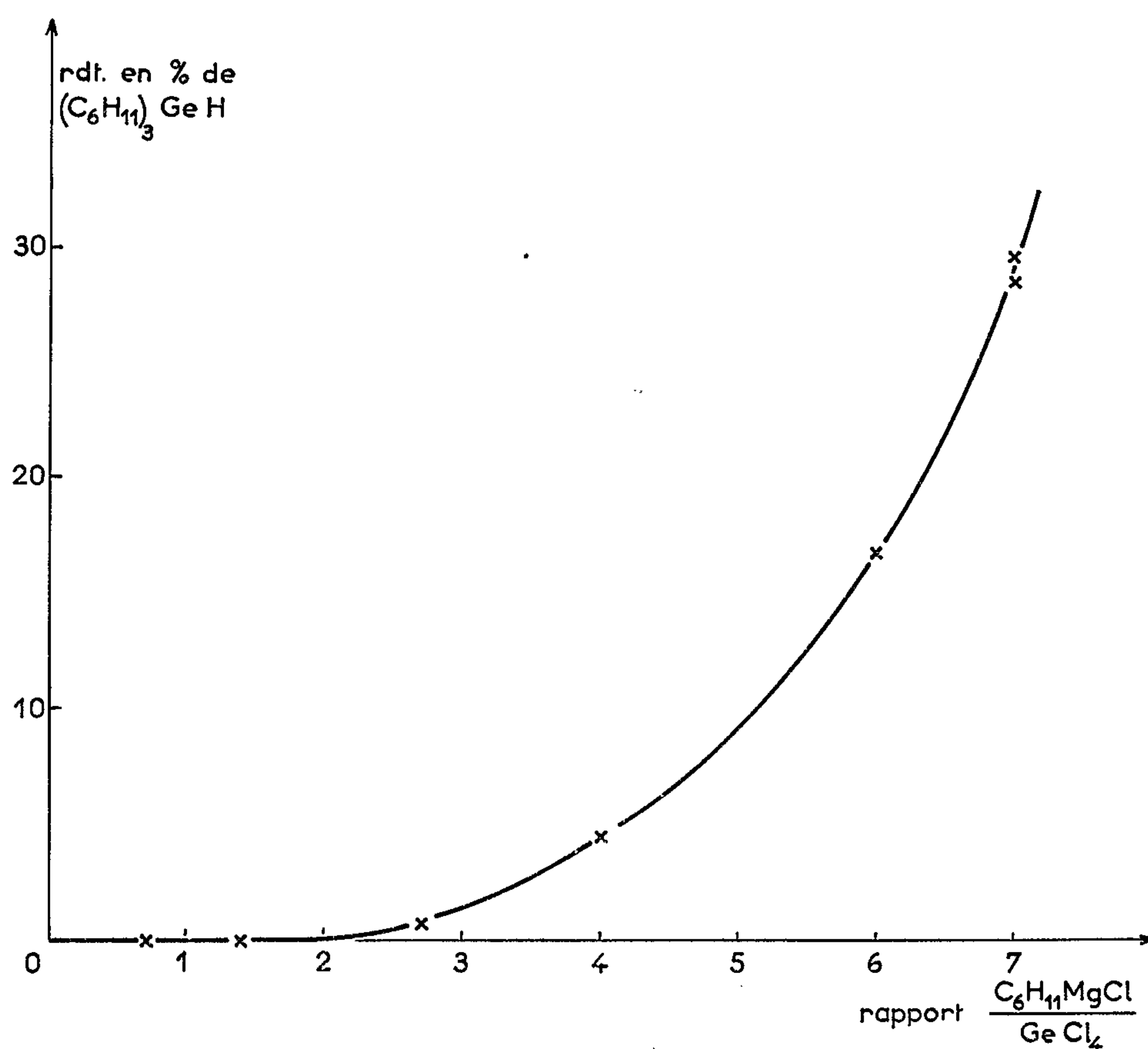
Nous nous sommes attachés à déterminer le mécanisme de formation de la liaison Ge—H.

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

Réduction directe d'un atome de chlore lié au germanium.

Cette réduction peut intervenir au niveau du chlorure de tricyclohexyl-

germanium pour lequel le volume des trois groupes cyclohexyles déjà fixés exclut, comme on l'a vérifié, la dernière substitution. On pourrait envisager également que la réduction précède toute substitution et que l'hydrure formé dans un premier stade, est du trichlorogermane qui, en présence du magnésien, réagit pour donner le tricyclohexylgermane isolé. Nous avons montré qu'il n'en est rien dans nos conditions opératoires comme on le verra ci-après.



Courbe du rendement en $(C_6H_{11})_3GeH$ en fonction du rapport $C_6H_{11}MgCl/GeCl_4$.
Température de réaction : 0°C.
Solvant : éther éthylique anhydre.
Sens d'addition : solution éthérée de $GeCl_4$ ajoutée lentement à celle du $C_6H_{11}MgCl$.

Formation d'une liaison Ge—Mg, *suivie d'hydrolyse.*

Dans cette hypothèse, le germane observé ne se forme qu'après hydrolyse.

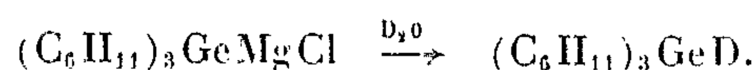
Nous avons vérifié cette dernière éventualité en utilisant une cellule de réaction permettant à tout instant de contrôler, par spectrographie infrarouge, la région spectrale de la vibration de valence $\nu(GeH)$ (vers 1990 cm^{-1}).

Nous avons montré :

— Qu'aucune bande ν(GeH) n'apparaît au cours de la réaction, ce qui permet de rejeter la possibilité d'une réduction directe.

— Par contre, après hydrolyse, cette bande est présente et le germane correspondant caractérisé.

— Enfin, l'addition d'eau lourde permet d'obtenir le germane deutérié, confirmant la présence intermédiaire d'une liaison Ge—Mg. Cette dernière phase peut donc s'écrire :



$$(C_6H_{11})_3GeMgCl \xrightarrow{D_2O} (C_6H_{11})_3GeD.$$

Nous nous sommes assurés que le tricyclohexylgermane ne conduit pas dans nos conditions expérimentales, comme on pourrait l'imaginer, au tricyclohexylgermane deutérié par action de D_2O.

Nous avons examiné, dans une seconde étape, les conditions favorisant l'apparition de la liaison Ge—H.

Les principaux facteurs pouvant influer sur le cours de la réaction sont :

a. les proportions des réactifs;

b. la température de la réaction;

c. le sens d'addition des réactifs;

d. la nature du solvant.

Nous avons seulement fait varier les quantités des réactifs en opérant systématiquement dans l'éther éthylique anhydre à 0°C avec addition du tétrachlorure de germanium dans le magnésien.

La courbe ci-dessus représente les variations du rendement en germane en fonction des proportions des deux réactifs.

On constate que la liaison Ge—H n'apparaît qu'à partir d'un seuil de concentration qui est compatible avec l'hypothèse, formulée plus haut, de passage intermédiaire par R_3GeMgX.

Par ailleurs, il semble que le phénomène de réduction trouve son origine dans le mode propre de réactivité du tétrachlorure de germanium; cette hypothèse est confirmée par le fait qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence, dans nos conditions expérimentales, de composés comportant la liaison Ge—H lorsqu'on fait agir le chlorure de cyclohexylmagnésium sur les dérivés R_nGeCl_{4-n} pour $n = 1, 2, 3$.

Une extension de ces résultats à d'autres organomagnésiens et l'étude du mécanisme de la formation de la liaison Ge—Mg sont actuellement en cours au laboratoire.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) P. Mazerolles, *Thèse Sciences physiques*, Toulouse, 1959, p. 19.

(2) F. Glocking et K. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3509.

(3) J. Valade et F. Métras, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1582.

(4) J. Valade, F. Métras, J. C. Pommier et R. Calas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1549.

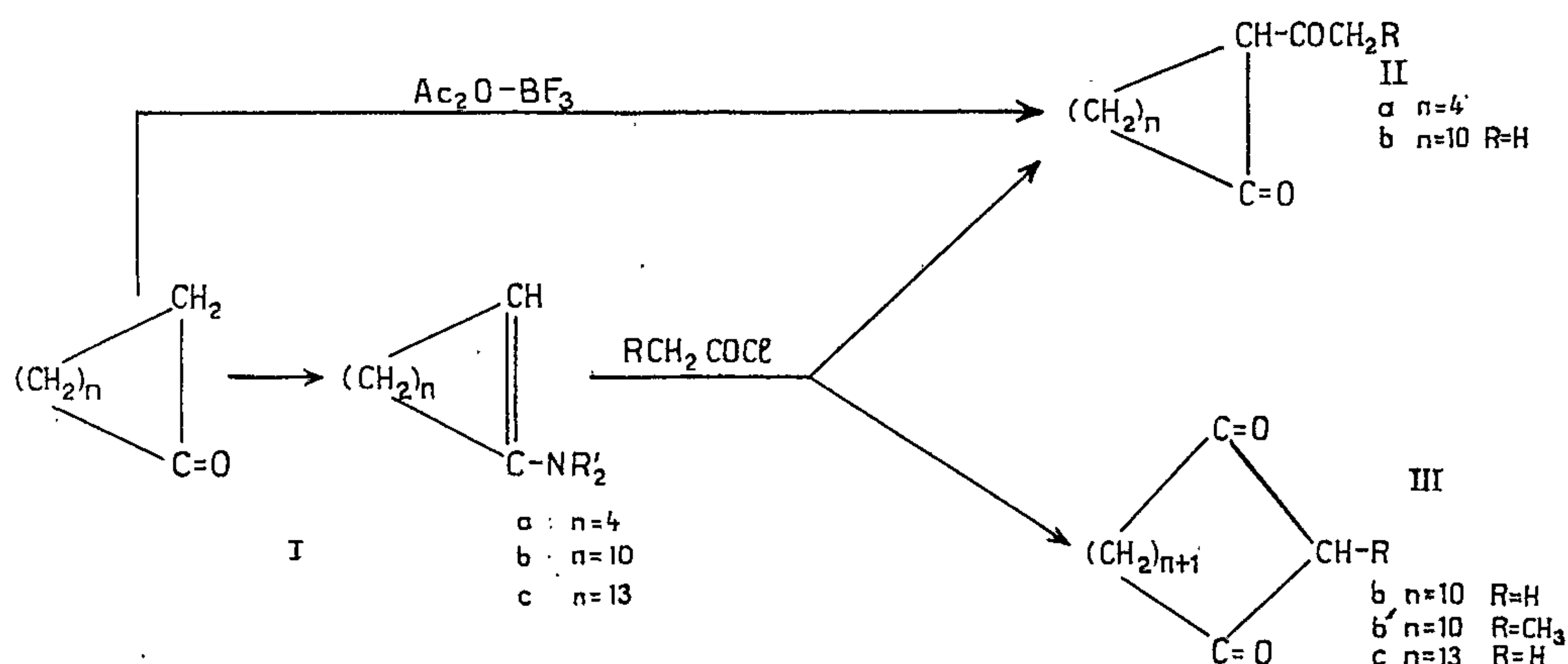
(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation des énamines de cétones à grand cycle. Synthèse de β-dicétones macrocycliques.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Claude Wakselman**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les spectres R. M. N. montrent que l'acylation des énamines des cétones à grand cycle ne conduit pas aux acyl-2 cyclanones, mais aux β-dicétones macrocycliques. En particulier, l'emploi du chlorure d'acétyle nous a permis de préparer les cyclanediones-1, 3 en C_{14} et C_{17}.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a discuté la réaction des énamines cycliques (I) sur les chlorures d'acide conduisant à des β-dicétones. Avec l'énamine de la cyclohexanone (I *a*), Hünig et Lücke [2] ont montré qu'il y a acylation latérale et formation de la dicétone (II *a*). Dans le cas de la cyclododécanone, on avait également admis [3] la formation d'acyl-2 cyclanones de formule (II). Cependant Hünig [4] avait soupçonné la possibilité d'un agrandissement de cycle avec formation de cyclanedione (III). Notre étude [1] avait étayé cette hypothèse grâce à un spectrogramme de masse.

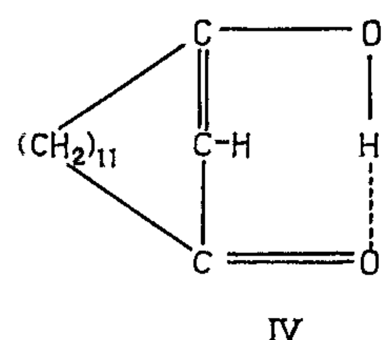
De nouvelles expériences nous permettent d'achever cette démonstration et de proposer une méthode de synthèse de cyclanediones à grand cycle, qu'on ne pouvait pas atteindre jusqu'ici par la méthode classique de cyclisation basique de cétoesters [5].



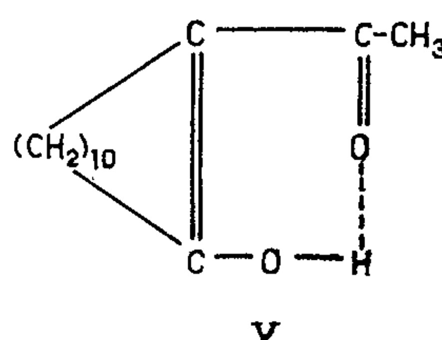
L'action du chlorure d'acétyle sur le morpholino-1 cyclododécène (I *b*) conduit à un produit A, pouvant avoir la structure (II *b*) ou (III *b*) selon qu'il y a acylation normale ou agrandissement de cycle.

Nous avons effectué une synthèse indépendante de la dicétone (II *b*) par action de l'anhydride acétique sur la cyclododécanone en présence de trifluorure de bore [6]. Les constantes physiques et spectrales de (II *b*) sont nettement différentes de celles de A (tableau I). On peut donc présumer que la structure de A est (III *b*). Une analyse par résonance

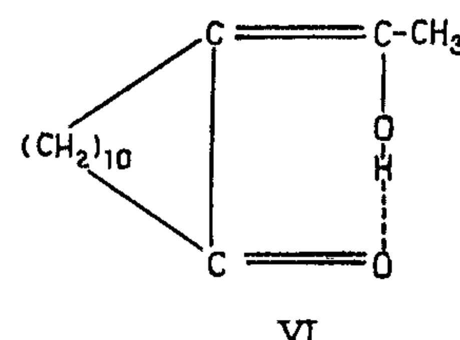
magnétique nucléaire (R. M. N.) confirme cette hypothèse. Le spectre de A est très analogue à celui de la dimédone ([7]) qui appartient au type (III). On remarque en particulier l'existence d'un proton vinylique à $5,7.10^{-6}$, correspondant à la forme énolique de la cyclanedione (IV), mais incompatible avec les structures (II), (V) ou (VI) de l'acylcyclanone.



IV



V



VI

La prédominance de la forme énolique chélatée (IV) est confirmée en ultraviolet par la valeur élevée du coefficient d'absorption et, en infrarouge, par la faible intensité de la bande carbonyle et la présence d'une bande éthylénique intense. Le spectre R. M. N. du composé (II *b*) est très différent. On observe un pic à $2,1.10^{-6}$ correspondant au méthyle du groupe acétyle.

Cette réaction a pu être étendue à un homologue supérieur. Avec l'exaltone ([8]), on a obtenu la cycloheptadécanedione-1.3 (III *c*), dont les caractères sont très analogues à (III *b*).

TABLEAU I.

	(III *b*).	(III *b*) dérivé Cu.	(II *b*).	(II *b*) dérivé Cu.	(III *b'*).	(III *b'*) dérivé Cu.	(III *c*).	(III *c*) dérivé Cu
n	10	10	10	10	10	10	13	13
R	H	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H
Formules	$C_{14}H_{24}O_2$	–	$C_{14}H_{24}O_2$	–	$C_{15}H_{26}O_2$	–	$C_{17}H_{30}O_2$	–
Rdt (%)	30	–	40	–	50	–	30	
É (°C/mm Hg)	$118\text{-}20_{0,2}$	–	$106\text{-}8_{0,05}$	–	$128\text{-}32_{0,2}$	–	$130\text{-}32_{0,05}$	–
F (°C)	31-32	280 (déc)	32-34	240	35-37	186 (déc)	34-35	200
U.V. $\lambda(m\mu)$ (ε) (*)	275 (13 950)	250 (33 200)	279 (9150)	311 (32 950)	294 (820)	286 (43 600)	275 (14 700)	250 (37 700)
	–	299 (43 100)	–	–	–	–	–	299 (45 700)
I.R. (cm^{-1}) (**)	1500-1650 (i)	–	1700 (m)	–	1650 (f)	–	1500-1650 (i)	–
	1700 (f)	–	–	–	1700 (i)	–	1700 (f)	–
R.M.N. (10^{-6}) (***)	5,7 (s)	–	2,1 (s)	–	3,6 (q)	–	5,6 (s)	–
	3,6 (s)	–	–	–	2,3 (s)	–	3,6 (s)	–
	2,4 (s)	–	–	–	2,4 (s)	–	2,4 (s)	–
	2,2 (s)	–	–	–	–	–	2,2 (s)	–
Couleur (dér. Cu)	–	Bleu	–	Gris	–	Vert	–	Bleu

(*) U. V. : Les spectres ultraviolets ont été pris dans le dioxanne pour les dicétones et dans le chloroforme pour les dérivés cuivriques.

(**) I. R. : Les spectres infrarouges ont été pris dans le tetrachlorure de carbone. i : intense, f : faible, m : moyen.

(***) R. M. N : Les spectres R. M. N. ont été pris dans le deutérochloroforme et exprimés en ppm par rapport au tétramétylsilane. s : singulet, q quadruplet (J : 7 c/s).

L'étude structurale par R. M. N. a encore été complétée par la préparation de l'exemple (III *b'*), déjà connu ([3]), par action du chlorure de propionyle sur la cyclododécenamine. La ramification fait apparaître un atome d'hydrogène unique entre les deux carbonyles. Il se situe effectivement à $3{,}6.10^{-6}$ et présente un couplage avec le méthyle. Ainsi la formule de type (III) est définitivement démontrée.

Énamines. — Les énamines ont été préparées de la manière habituelle ([9]) par reflux prolongé dans le toluène.

TABLEAU II.

Énanime.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	λ_{max} (mμ) (ε) (*).
1-morpholino-cyclododécène	70	$128\text{-}30_{0,05}$	1,5150	223 (8 500)
1-morpholino-cyclopentadécène	70	$163\text{-}4_{0,2}$	1,5101	221 (8 100)

(*) Les spectres ultraviolets ont été pris dans le cyclohexane.

Acylation. — La réaction s'effectue à 0° sous azote par addition, en 1 h, de 0,05 mole de chlorure d'acide, dilué dans 10 ml de chloroforme, à un mélange de 0,065 mole d'énamine et de 0,07 mole de triéthylamine. Le milieu est agité 5 h à température ambiante, puis hydrolysé par l'acide chlorhydrique 2,5 N. La purification de la dicétone se fait par transformation en dérivé cuivrique au moyen d'acétate de cuivre en milieu alcoolique. Le dérivé est recristallisé dans le benzène ou le cyclohexane et hydrolysé par l'acide chlorhydrique 5 N. La dicétone obtenue est redistillée.

La comparaison des spectres infrarouge, ultraviolet, et R. M. N. de (III *b*) et (III *b'*) indique que l'introduction d'un substituant sur le méthylène actif provoque une diminution très importante de la forme énolique. Ceci est en accord avec ce qui est connu dans la littérature à propos de l'effet de la substitution sur l'énolisation de l'acétylacétate d'éthyle ([10]).

La structure des β-dicétones obtenues confirme donc le mécanisme proposé : cycloaddition du cétène formé *in situ* sur l'énamine, suivie d'un agrandissement de cycle ([1]).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) C. Wakselman, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5056.
([2]) S. Hünig, E. Lücke, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 652.
([3]) H. J. Buysch, *Inaugural Dissertation*, Würzburg, 1963.
([4]) Communication personnelle.
([5]) I. Maclean et R. P. A. Sneeden, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 31.
([6]) R. M. Manyik, F. C. Frostick Jr, J. J. Sanderson et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5030.
([7]) Catalogue Varian, Spectre n° 512.
([8]) L'exaltone nous a été procurée par le Professeur Y. R. Naves.
([9]) S. Hünig, E. Lücke et W. Brenninger, *Org. Synthèses*, 41, 1961, p. 65.
([10]) Levin, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Sér. Phys., 11, 1947, p. 413.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse de composés alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le traitement des alcools α-alléniques secondaires R-CHOH-CH=C=CH_2 et des substrats halogénés qui en dérivent, R-CHX-CH=C=CH_2 (où X = Br, Cl) par l'acide orthophosphorique et en présence de bromure de potassium ou de chlorure de potassium conduit à un mélange de cétone α, β-éthylénique *trans* R-CH=CH-CO-CH_3 et d'halogéno-2 diènes-1.3 *cis* et *trans* R-CH=CH-C=CH_2.



X

Les alcools α-alléniques R—CHOH—CH=C=CH_2 devraient avoir un comportement analogue à celui des alcools α-éthyléniques >C(OH)—CH=CH_2 dont on sait qu'ils subissent en milieu acide une transposition allylique et donnent des alcools du type >C=CH—CH_2OH. Dans cette hypothèse, le produit de la réaction devrait être un énol R—CH=CH—C(OH)=CH_2



s'équilibrant rapidement avec la cétone α, β-éthylénique tautomère R—CH=CH—CO—CH_3.

Nous avons effectivement constaté qu'en traitant les alcools α-alléniques secondaires R—CHOH—CH=C=CH_2 (où R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7) par l'acide orthophosphorique en solution aqueuse à 20 % pendant 1 h à 80°C, traitement suivi d'un entraînement à la vapeur, une cétone α, β-éthylénique R—CH=CH—CO—CH_3 était obtenue avec un rendement voisin de 80 % ([1]). La chromatographie en phase vapeur, sur colonne Carbowax 20 M déposée sur chromosorb P, montre que le produit est un mélange d'isomère *cis* (6 à 7 %) et d'isomère *trans* qu'une distillation sur colonne à haute efficacité permet d'isoler.

Les cétones suivantes ont été obtenues :

a. La *trans* hexène-3 one-2 : CH_3—CH_2—CH=CH—CO—CH_3 ($C_6H_{10}O$) (à partir de l'hexadiène-1.2 ol-4); Rdt 75 %; $É_{38}$ 59,5°C; n_D^{21} 1,4409; d_4^{21} 0,8508; D. N. P. H., F 161°C.

Spectre infrarouge : 1681 cm^{-1}, ν(>C=O conjugué); 1626 cm^{-1}, ν(>C=C<); 975 cm^{-1}, γ(—CH=CH— *trans*).

Spectre ultraviolet : λ_{max} 222 mμ.

b. La *trans* heptène-3 one-2 : $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CO—CH_3$ ($C_7H_{12}O$) (obtenue à partir de l'heptadiène-1.2 ol-4); Rdt 80 %; $É_{22}$ 64°C; n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 0,8474; D. N. P. H., F 123°C.

Spectre infrarouge : 1667 cm^{-1}, ν(>C=O conjugué); 1626 cm^{-1}, ν(>C=C<); 978 cm^{-1}, γ(—CH=CH— *trans*).

Spectre ultraviolet : λ_{max} 222 mμ.

Littérature (1) : $É_{50}$ 85,2°C; n_D^{20} 1,4443; D. N. P. H., F 127°C.

Spectre infrarouge : 1666, 1626 et 981 cm^{-1}.

c. La *trans* méthyl-5 hexène-3 one-2 : $CH_3—CH(CH_3)—CH=CH—CO—CH_3$ ($C_7H_{12}O$) (à partir du méthyl-5 hexadiène-1.2 ol-4); Rdt 80 %; $É_{22}$ 61°C; n_D^{24} 1,4390; d_4^{24} 0,8432; D. N. P. H., F 167°C.

Spectre infrarouge : 1675 cm^{-1}, ν(>C=O conjugué); 1629 cm^{-1}, ν(>C=C<); 982 cm^{-1}, γ(—CH=CH— *trans*).

Spectre ultraviolet : λ_{max} 221 mμ.

Littérature (1) : $É_{50}$ 77,5°C; n_D^{20} 1,4440; D. N. P. H., F 170,5°C.

Spectre infrarouge : 1661, 1626 et 982 cm^{-1}.

Dans les trois cas examinés, le spectre infrarouge présente une bande intense entre 975-982 cm^{-1} donnée comme caractéristique des cétones de ce type (1). On note par ailleurs, l'absence de bande caractéristique des cétones *cis* qu'on trouve habituellement entre 718-742 cm^{-1}.

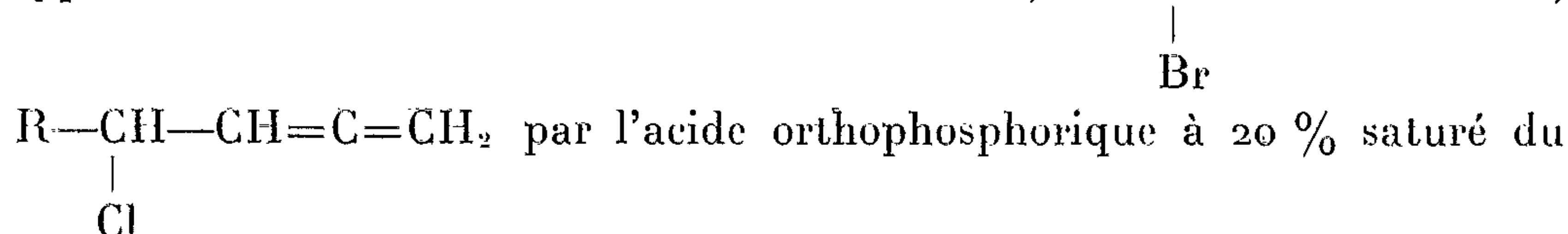
Ces cétones résultent vraisemblablement de l'attaque par le solvant d'un carbocation stabilisé par conjugaison, lui-même formé par fixation d'un proton sur l'hydroxyle de l'alcool suivie d'élimination d'eau :

$$R—CH(OH)—CH=C=CH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H^+} R—\overset{\oplus}{\overbrace{CH—CH—C}}=CH_2 \xrightarrow{H_2O} R—CH=CH—CO—CH_3.$$

Dans deux Notes précédentes [(2), (3)], nous avons décrit la préparation des halogénures alléniques du type $R—CHX—CH=C=CH_2$ (où X=Cl ou Br). La solvolyse de tels halogénures en milieu fortement ionisant devrait se faire par l'intermédiaire du carbocation impliqué dans l'isomérisation des alcools α-alléniques en milieu acide.

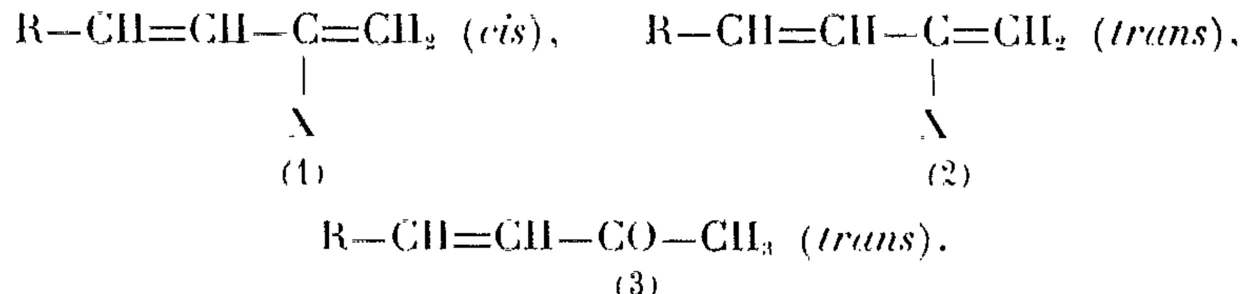
S'il en est ainsi, L représentant le groupement libérable OH_2, Br ou Cl, les trois types de dérivés alléniques $R—CH(L)—CH=C=CH_2$ devraient, lorsqu'on les met en présence d'un même mélange de nucléophiles, donner les mêmes produits approximativement dans les mêmes proportions.

Dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons traité les trois types de substrats R—CHOH—CH=C=CH_2, R—CH(Br)—CH=C=CH_2, R—CH(Cl)—CH=C=CH_2 par l'acide orthophosphorique à 20 % saturé du



sel de potassium correspondant à l'halogénure mis en jeu, bromure ou chlorure de potassium. A la fin de la réaction, les produits obtenus par entraînement à la vapeur d'eau ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Carbowax 20 M déposée sur chromosorb P. On note toujours la formation de deux types de produits résultant de l'attaque des deux nucléophiles présents dans le milieu H_2O et $X^\ominus$ ($Br^\ominus$ ou $Cl^\ominus$) : un mélange d'halogéno-2 diènes-1.3 R—CH=CH—C(X)=CH_2 *cis* et *trans* et de cétone α, β-éthylénique *trans* R—CH=CH—CO—CH_3 (la cétone *cis* est systématiquement absente).

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

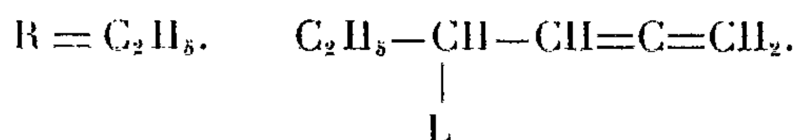


R—CH=CH—C(X)=CH_2 (*cis*), (1) R—CH=CH—C(X)=CH_2 (*trans*), (2)

R—CH=CH—CO—CH_3 (*trans*). (3)

Ils expriment les pourcentages des différents constituants numérotés : 1, 2 et 3.

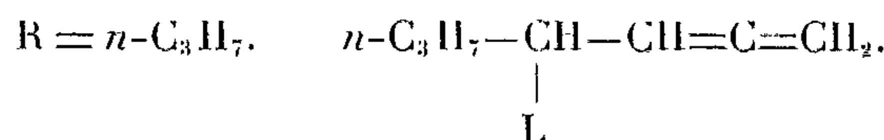
TABLEAU I.



R = C_2H_5. C_2H_5—CH(L)—CH=C=CH_2.

Produits traités.	H_3PO_4 à 20 % + KBr. 1.	2.	3.	H_3PO_4 à 20 % + KCl. 1.	2.	3.
Alcool	14,77	74,03	11,19	10,82	64,26	24,90
Bromure	14,14	75,34	10,51	–	–	–
Chlorure	–	–	–	12,81	64,59	22,62

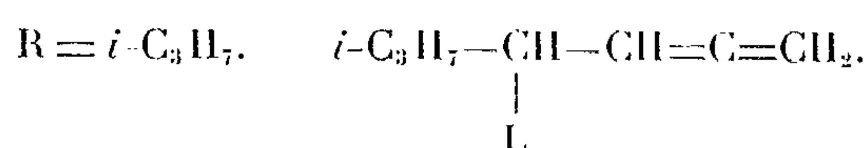
TABLEAU II.



R = n-C_3H_7. n-C_3H_7—CH(L)—CH=C=CH_2.

Produits traités.	H_3PO_4 à 20 % + KBr. 1.	2.	3.	H_3PO_4 à 20 % + KCl. 1.	2.	3.
Alcool	19,59	66,12	14,29	14,49	60,65	24,84
Bromure	19,94	68,89	11,16	–	–	–
Chlorure	–	–	–	16,15	58,56	25,29

TABLEAU III.



Produits traités.	H_3PO_4 à 20 % + KBr. 1.	2.	3.	H_3PO_4 à 20 % + KCl. 1.	2.	3.
Alcool	4,62	84,40	10,98	3,22	80,26	16,50
Bromure	6,51	85,17	8,31	–	–	–
Chlorure	–	–	–	2,30	80,33	17,37

TABLEAU IV.

R.	Pourcentages totaux en bromures *cis* et *trans* obtenus à partir de Alcool.	Bromure.	Pourcentages totaux en chlorures *cis* et *trans* obtenus à partir de Alcool.	Chlorure.
C_2H_5	88,80	89,48	75,08	77,40
$n\text{-}C_3H_7$	85,71	88,83	75,14	74,71
$i\text{-}C_3H_7$	89,02	91,68	83,46	82,63

L'examen de ces résultats appelle les commentaires suivants :

a. On note qu'à l'intérieur d'une même série (R identique pour les trois substrats) la répartition des produits est tout à fait comparable. Par ailleurs, il apparaît entre les trois séries certaines différences dues à la nature du groupement R.

b. On constate également, lors de la solvolyse en présence de chlorure de potassium, la formation d'une proportion plus grande de cétone α, β-éthylénique que dans le cas où le bromure de potassium est utilisé. Ce résultat est normal puisque l'ion chlorure est moins nucléophile que l'ion bromure.

c. L'examen du tableau IV montre que les quantités totales en halogéno-2 diènes-1.3 *cis* et *trans* sont sensiblement constantes quel que soit le substrat utilisé.

On peut donc raisonnablement en conclure, que la solvolyse des divers substrats alléniques, dans les conditions précédemment décrites, procède par l'intermédiaire d'un carbocation commun.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) P. ARNAUD, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble, 1957.
(2) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 456.
(3) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 474.
(4) J. LE GRAS, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1963.

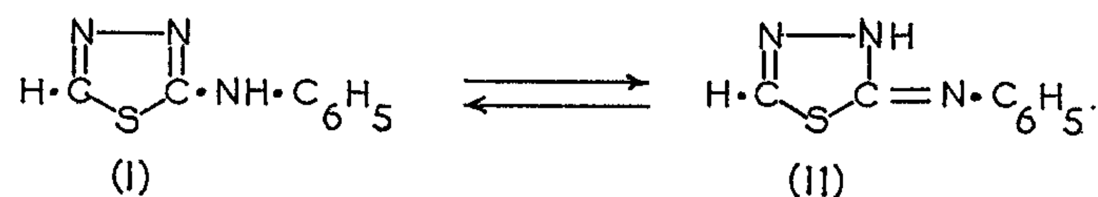
(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. 2, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 ⇌ phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4*. Note (*) de MM. **Jacques Menin, Jean-François Giudicelli** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent, que le composé préparé, par Stanovnik et Tisler en condensant l'orthoformiate de triéthyle avec la méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide, et par Pulvermacher en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (I) ⇌ phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (II), n'est pas la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV) comme l'affirment ces auteurs. Ils préparent le vrai composé (IV), à partir de la méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazone de l'acide glyoxylique (VI), qu'ils chauffent en présence de chlorure ferrique. Ils réétudient la tautomérie (I) ⇌ (II), déjà examinée par Stanovnik et Tišler, à l'aide du composé modèle amino (III) et du vrai composé modèle imino (IV). Alors que l'étude des spectres ultraviolets ne fournit aucun renseignement quant à la forme prépondérante dans l'équilibre (I) ⇌ (II), la mesure des pKa établit indiscutablement la prédominance de la forme amino (I).

Ils proposent une structure méso-ionique (VII) ou (VIII) pour le composé préparé par Stanovnik et Tišler et par Pulvermacher.

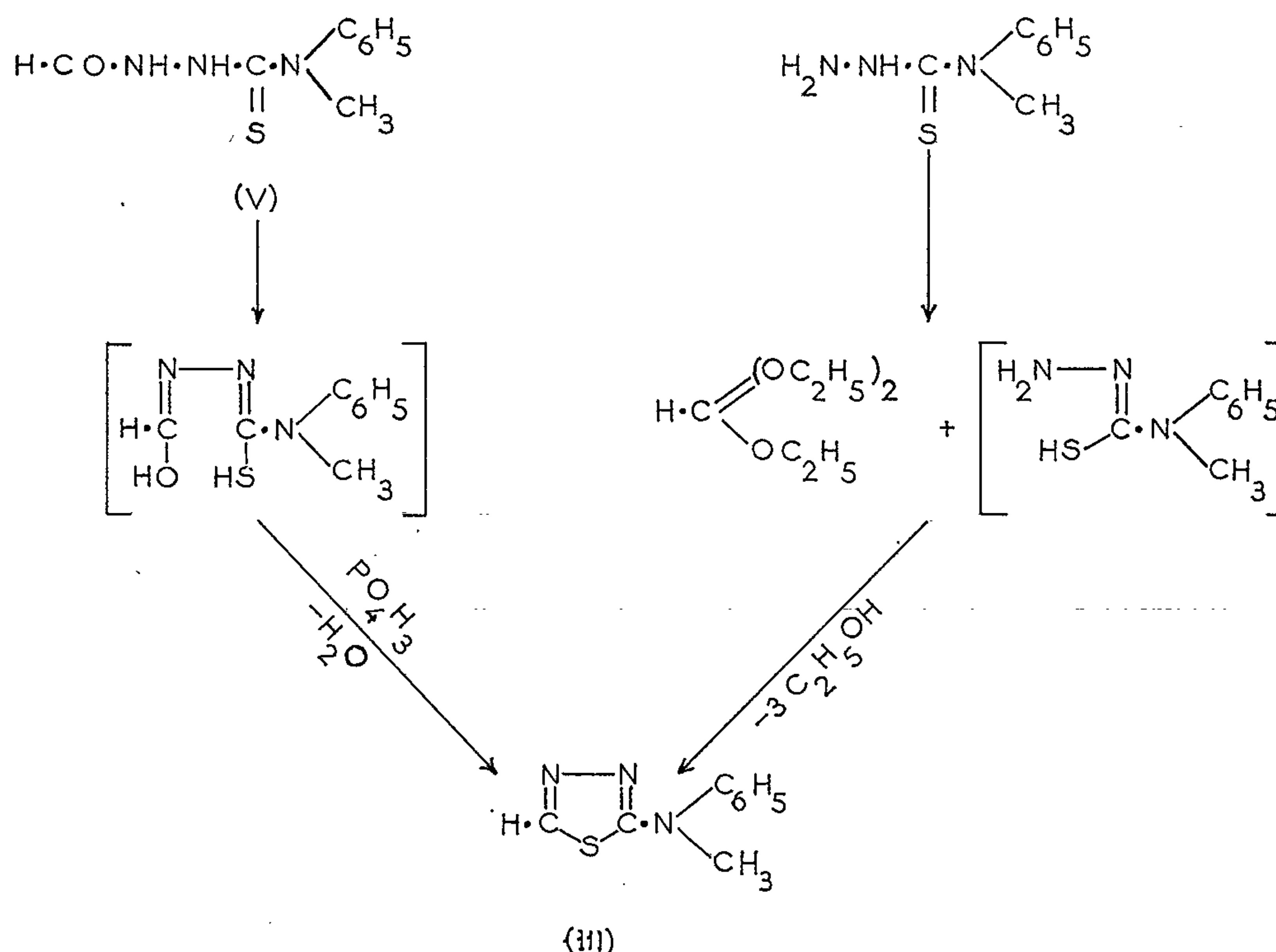
Stanovnik et Tišler ([1]) ont montré, en comparant le spectre ultraviolet du phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (I) ⇌ phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (II) à ceux des composés modèles phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (III) d'une part et phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV) d'autre part, que la forme amino (I) prédomine dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II).



La structure du phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (III) (F 70-71°), préparé en chauffant la formyl-1 phényl-4 méthyl-4 thiosemicarbazide (V) ([2]) au sein de l'acide phosphorique à 110° selon Hoggarth ([3]) et identifié au même composé obtenu suivant Stanovnik et Tisler en faisant réagir l'orthoformiate de triéthyle sur la phényl-4 méthyl-4 thiosemicarbazide, ne peut être mise en doute.

Par contre la structure phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV) attribuée par ces auteurs au produit de condensation de l'orthoformiate de triéthyle et de la méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide, identifié par eux au même composé déjà préparé par Pulvermacher ([4]) en chauffant à 100° en tube scellé le phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 en présence d'iodure de méthyle, nous a paru peu vraisemblable pour deux raisons : d'une part l'absence de basicité, d'autre part le point de fusion élevé [F 258° ([4]), 260° ([1])] très supérieur à celui de l'isostère oxygéné : la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (F 96°) ([2]).

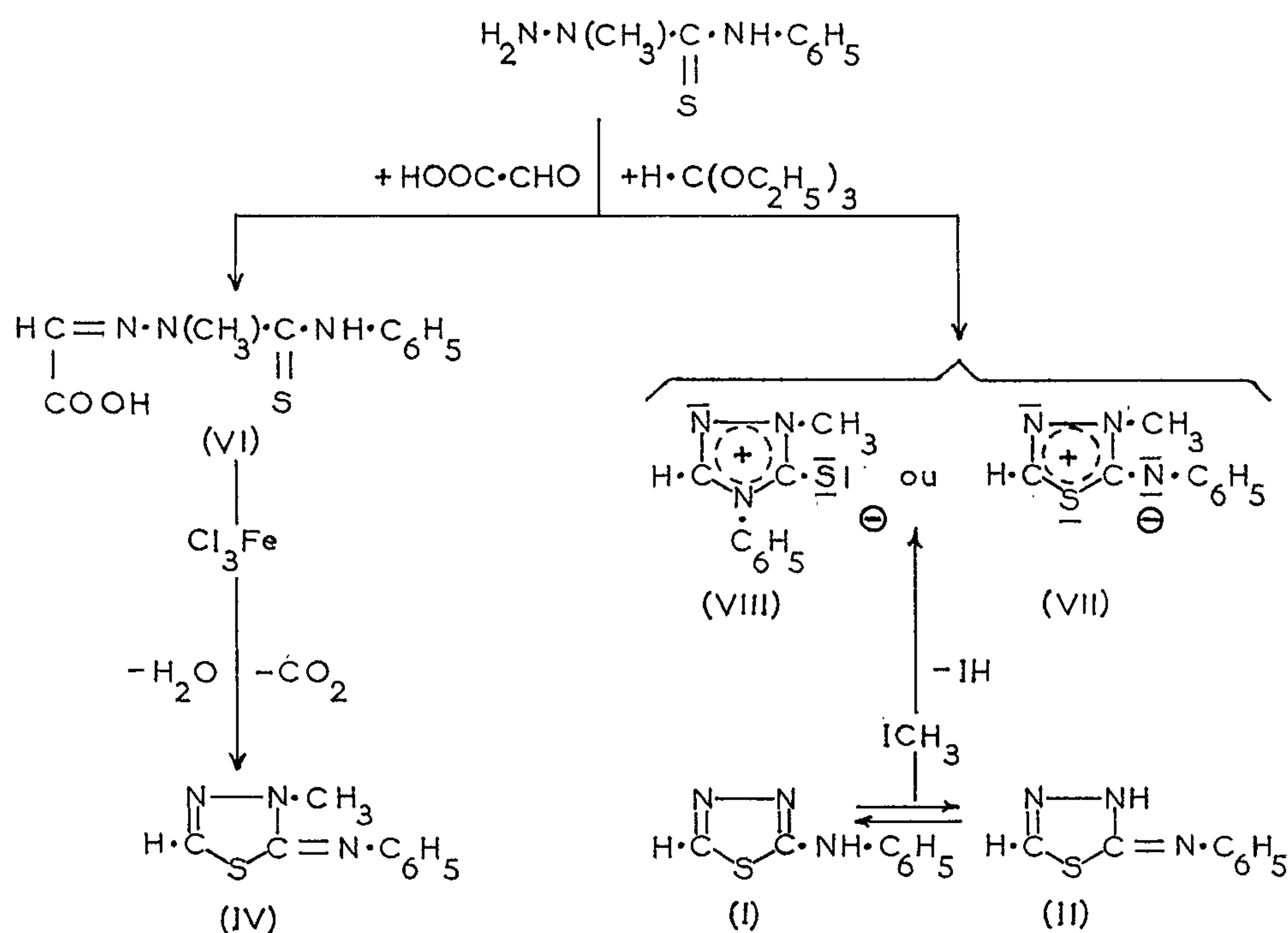
Mettant en œuvre une nouvelle méthode de préparation des thiadiazoles, à partir des thiosemicarbazones de l'acide glyoxylique, récemment décrite par Werber et Maggio ([5]), nous avons chauffé une suspension de méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazone de l'acide glyoxylique (VI) (F 163-164°; analyse : $C_{10}H_{11}N_3O_2S$, calculé %, C 50,62; H 4,64; S 13,50; trouvé %, C 50,54; H 4,74; S 13,50) dans l'eau pendant 20 mn à 70-80° en présence de chlorure ferrique, et isolé un composé (F 68°; analyse : $C_9H_9N_3S$, calculé %, C 56,54; H 4,71; S 16,75; trouvé %, C 56,64; H 4,78; S 16,95),



qui possède des propriétés physiques beaucoup plus en accord avec celles attendues pour la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV) que le composé obtenu par Stanovnik et Tišler.

Quant à la substance décrite par Pulvermacher et par Stanovnik et Tišler comme ayant la structure (IV), nous proposons de la classer parmi les composés méso-ioniques. Elle répond en effet à la définition de ces substances donnée par Baker et Ollis ([6a]), puisque, après délocalisation, elle peut posséder un sextet π en association avec le cycle par accouplement d'un des sept électrons disponibles sur l'hétérocycle à cinq chaînons avec le seul électron provenant de l'hétéroatome exocyclique. Deux structures isomères (VII) et (VIII), analogues à celles proposées pour les endothiotriazolines de Bush et coll. ([7]), reconnues depuis comme composés méso-ioniques ([6b]), sont ainsi possibles. Il est vraisemblable, qu'en faisant

réagir l'iodure de méthyle sur le composé (I) ⇌ (II), suivant Pulvermacher, on forme d'abord l'iodhydrate de la base (VII) (F 205-206°; analyse : $C_9H_{10}IN_3S$, calculé %, C 33,85; H 3,13; S 10,03; trouvé %, C 33,98; H 3,20; S 9,94), mais que, par contre, le composé obtenu, soit par action de la soude sur cet iodhydrate, soit en condensant l'orthoformiate de triéthyle et la méthyle-2 phényl-4 thiosemicarbazide suivant Stanovnik et Tišler, possède la structure (VIII) (F 264-265°; analyse : $C_9H_9N_3S$, calculé %, C 56,54; H 4,71; S 16,75; trouvé %, C 56,66; H 4,75; S 16,75) en raison de son absence de basicité.



Contrairement à ce qu'affirment Stanovnik et Tišler la comparaison du spectre d'absorption ultraviolet ([8]) du composé (I) ⇌ (II) ($\lambda_{max} = 242$ mμ, $\varepsilon = 7\,100$ et $\lambda_{max} = 283$ mμ, $\varepsilon = 14\,900$) à celui du composé modèle amino (III) ($\lambda_{max} = 239$ mμ, $\varepsilon = 6\,100$ et $\lambda_{max} = 279$ mμ, $\varepsilon = 9\,550$) d'une part, et à celui du vrai composé modèle imino (IV) ($\lambda_{max} = 246$ mμ, $\varepsilon = 7\,650$ et $\lambda_{max} = 282$ mμ, $\varepsilon = 8\,020$) d'autre part, ne fournit aucun renseignement quant à la prédominance de l'une ou de l'autre forme dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II). Le fait que l'un des composés modèles de ces auteurs ne possède pas, comme nous l'avons vu, la structure imino (IV) mais vraisemblablement une structure méso-ionique (VIII), enlève toute valeur à leur démonstration.

L'examen des spectres infrarouges ([9]) des composés (I) ⇌ (II), (III) et (IV) n'apporte aucun renseignement.

Par contre la mesure des pKa [10] effectuée sur les trois composés (I) ⇌ (II) (pKa = 1,76), (III) (pKa = 2,24) et (IV) (pKa = 4,56) montre que dans l'équilibre (I) ⇌ (II) la forme amino (I) prédomine, au moins dans l'eau.

Le ΔpKa [11] entre le composé (I) ⇌ (II) et son isostère oxygéné [2] (ΔpKa = + 1,13) est voisin du ΔpKa entre le composé (III) et le phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 [2] (ΔpKa = + 0,98), mais différent de celui entre le composé (IV) et la phénylimino-2 méthyl-3 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 [2] (ΔpKa = + 0,44). Cette constatation confirme la prédominance de la forme amino (I) dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) B. STANOVNIK et M. TIŠLER, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 2234.

(2) J. F. GIUDICELLI, J. MENIN et H. NAJER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4538.

(3) E. HOGGARTH, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1165.

(4) G. PULVERMACHER, *Ber.*, 27, 1894, p. 619.

(5) G. WERBER et F. MAGGIO, *Ann. Chim.* (Italie), 51, 1961, p. 944.

(6) W. BAKER et W. D. OLLIS, *Quat. Rew.*, 11, 1957 : *a*. p. 16-20; *b*. p. 25.

(7) M. BUSCH et coll., *Ber.*, 28, 1895, p. 2635; *J. prakt. Chem.*, 60, 1899, p. 218 et 228; 67, 1903, p. 201, 216, 246 et 257.

(8) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckmann DK 2 A », dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur à la concentration, dans l'alcool, de 0,05 mg/ml.

(9) Les spectres infrarouges ont été enregistrés en phase solide (comprimé au KBr) au moyen d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 125 » à double réseau muni d'un prisme au KBr en prémonochromateur.

(10) Les mesures de pKa ont été effectuées sur un spectrophotomètre « Beckmann DK 2 A » à double faisceau dans des cellules en silice de 1 cm d'épaisseur, à 22°, à la concentration de 5.10^{-5} M pour (I) ⇌ (II) et 10^{-4} M pour (III) et (IV). Les solutions ont été préparées en diluant une solution méthanolique mère de concentration 5.10^{-3} M pour (I) ⇌ (II) et 10^{-2} M pour (III) et (IV), à l'aide d'une solution aqueuse tamponnée, au pH désiré. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium, $\mu \sim 0,25$.

(11) H. NAJER, J. ARMAND, J. MENIN et N. VORONINE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4343.

(H. N., 44, avenue de New York, Paris, 16e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la tétrahydro-3.4.4a.10b phénanthridinone-6 (5 H).* Note (*) de Mme RAYMONDE DRAN et M. MAX HILL, présentée par M. Georges Champetier.

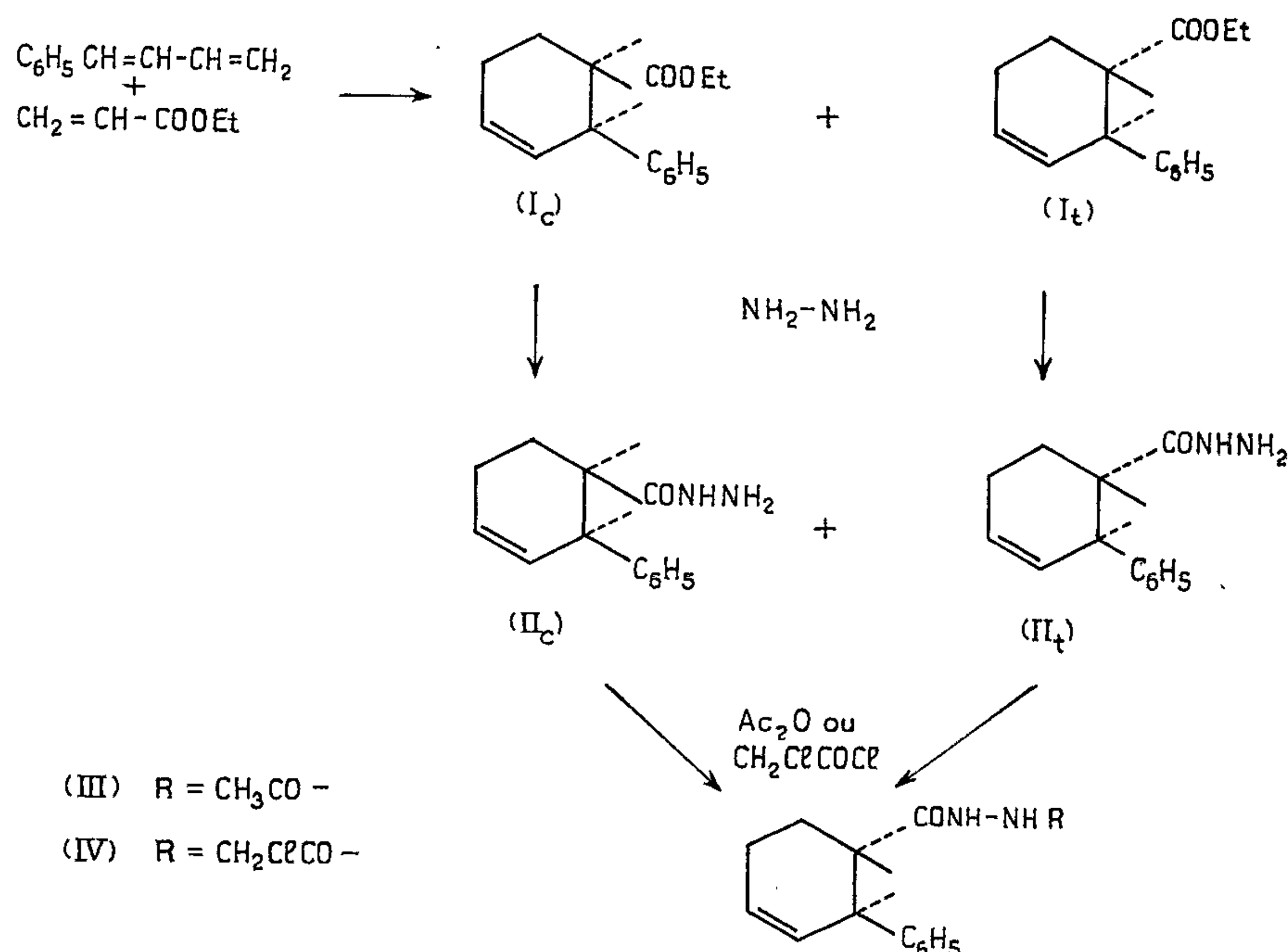
La réaction de Diels-Alder entre le *trans*-phényl-butadiène et l'acrylate d'éthyle est le point de départ de la préparation de l'isocyanate de phényl-2 cyclohexène-(Δ-3)-yle. En présence d'acide polyphosphorique celui-ci peut être cyclisé aisément en phénanthridinone tétrahydrogénée.

Le *trans*-phényl-butadiène-1.3 ([1]) donne par synthèse diénique avec l'acrylate d'éthyle, l'ester éthylique de l'acide phényl-2 tétrahydro-1.2.5.6 benzoïque [([1]), ([2])].

$\acute{E}_{0,25}$ 101-102°; Rdt 75 %.

G. A. Ropp et E. C. Coyner qui l'ont préparé les premiers signalent que le produit est un mélange d'isomères *cis* et *trans* étant données les conditions expérimentales utilisées. On obtient en effet deux pics, à peu près inséparables, en chromatographie en phase gazeuse. L'ester (I) est soumis sans tentative de séparation, à la réaction de dégradation de Curtius.

On peut ainsi préparer un certain nombre de produits.



1° *Phényl-2 cyclohexène-(Δ-3)-carbon hydrazide-1* ($C_{13}H_{16}N_2O$) (II) : Obtenu par chauffage de l'ester (I) avec quatre fois la quantité théorique d'hydrazine (hydrate à 98 %) 72 h en tube scellé dans un bain d'huile à 165°, Rdt 90 %.

Dans ces conditions expérimentales pourtant assez sévères, l'isomérisation de la forme *cis* à la forme *trans* ne semble pas complète. On obtient

l'hydrazide sous deux formes isomères (II*c*) et (II*t*) séparables par cristallisation fractionnée.

D'après les données de nombreux auteurs [(3), (4)] nous attribuons la forme *cis* à l'isomère obtenu avec un rendement de 5 % : F 102°, et la forme *trans* à l'isomère obtenu avec 85 % de rendement : F 165°. L'isomère *cis* très pur est extrait du mélange par sublimation. Si l'on tente la préparation de l'hydrazide en portant à reflux 72 h 1,5 g d'ester (I) et 3 g d'hydrate d'hydrazine à 98 % dans 10 ml d'alcool isoamylique, on obtient seulement 10 % de rendement et l'on ne trouve que l'isomère *trans*.

Les spectres infrarouges des deux isomères sont identiques. Dans la suite des réactions les isomères n'ont plus été recherchés :

(II*c*) F 102° (benzène) en poudre blanche;

(II*t*) F 165° (eau) en fines aiguilles incolores.

Analyse : $C_{13}H_{16}N_2O$, calculé %, C 72,22; H 7,47; N 12,97; trouvé %, (II*c*) : C 71,83; H 7,66; N 13,16; (II*t*) : C 72,29; H 7,56; N 12,98.

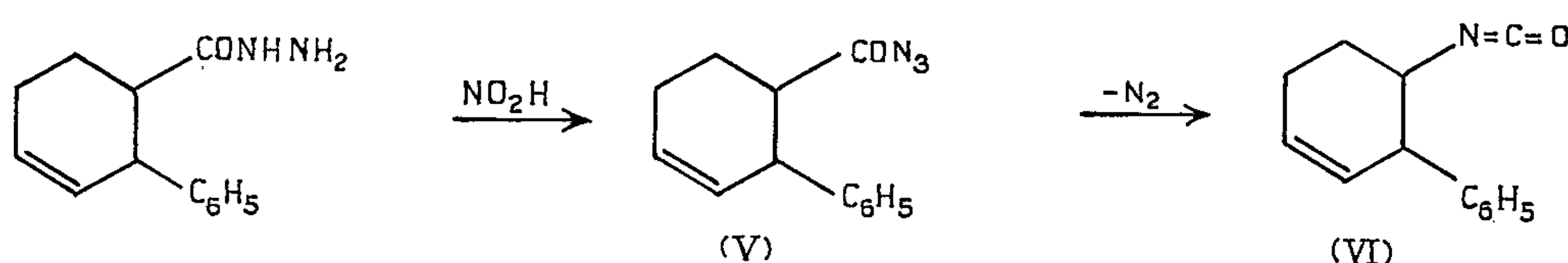
L'hydrazide (II) donne un dérivé acétylé (III) : F 189° (benzène), aiguilles incolores.

Analyse : $C_{15}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 69,83; H 7,03; N 10,86; trouvé %, C 69,35; H 7,20; N 11,40;

et un dérivé chloracétylé (IV) : F 129° (éther de pétrole 110-130°), petites aiguilles incolores :

Analyse : $C_{15}H_{17}ClN_2O_2$, calculé %, C 61,59; H 5,86; N 9,57; Cl 12,12; trouvé %, C 61,45; H 5,94; N 9,66; Cl 12,20.

2° *Phényl*-2 *tétrahydro*-1.2.5.6 *benzoylazide* ($C_{13}H_{13}N_3O$) (V) : A 5 g d'hydrazide (II) dans 40 ml de benzène et 50 ml d'acide acétique à 50 % maintenus à 0°, on additionne lentement 2,3 g de nitrite de sodium dans 20 ml d'eau.



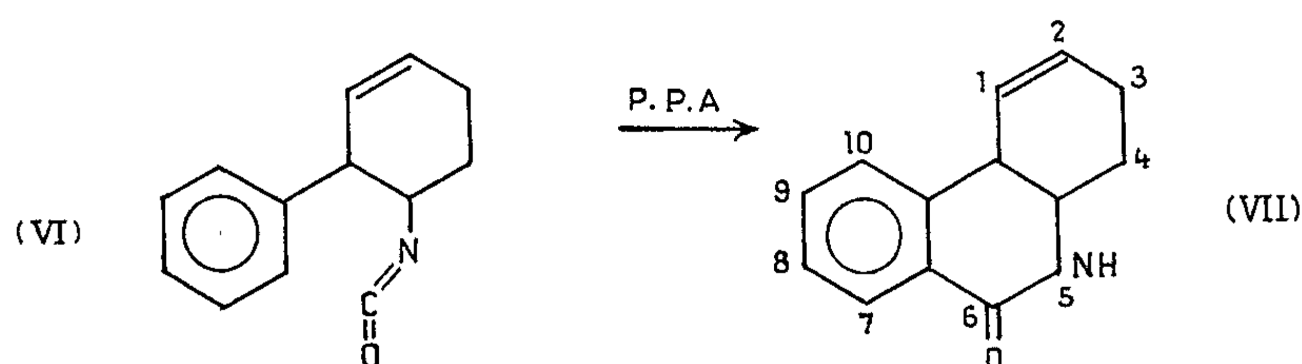
L'azide, au fur et à mesure de sa formation, passe dans la phase benzénique et la colore en jaune vif. A température ambiante, il y a dégagement d'azote et début de réarrangement en isocyanate. L'azide n'a pas été isolé.

3° *Isocyanate de phényl*-2 *cyclohexène*-(Δ-3)-*yle* ($C_{13}H_{13}NO$) (VI) : Pour terminer le réarrangement, on chauffe 2 h à reflux la solution benzénique. On chasse le benzène sous vide.

$É_{0,3}$ 90°, n_{17}^{D} 1,551; Rdt 91 %.

Analyse : $C_{13}H_{13}NO$, calculé %, C 78,46; H 6,58; N 7,04; trouvé %, C 78,61; H 6,60; N 7,29.

4° *Tétrahydro*-3.4.4*a*.10*b* *phénanthridinone*-6 (5 H) ($C_{13}H_{13}NO$) (VII) : On a signalé la cyclisation de l'isocyanate d'*o*-biphénylyle en phénanthridinone-6 (5 H) (5). De même quand l'isocyanate (IV) (5 g) en suspension dans l'acide polyphosphorique (25 g) est agité très rapidement, une réaction vive se déclenche, la température s'élève à 60°. On maintient l'agitation 3 h. On verse dans l'eau glacée et l'on extrait à l'éther après neutralisation par la soude. Rdt 70 %, F 173° (acétate d'éthyle), poudre blanche.



Analyse : $C_{13}H_{13}NO$, calculé %, C 78,46; H 6,58; N 7,04; trouvé %, C 78,76; H 6,73; N 7,08.

Les produits (VI) : isocyanate liquide et (VII) : phénanthridinone tétrahydrogénée fondant à 173° donnent à l'analyse élémentaire les mêmes résultats.

Le spectre infrarouge de (VII) présente la bande caractéristique $\nu(C=O)$ des phénanthridinones à 1669 cm^{-1} (6), résultat attendu puisqu'il s'agit d'une vibration amide (I) de δ-lactame comportant un substituant benzo en α, β du carbonyle.

Dans ce spectre infrarouge disparaît complètement la bande d'absorption très intense attribuée à $\nu(—N=C=O)$ des isocyanates à 2 270 cm^{-1}.

Aucune vibration C—OH qui correspondrait à une structure lactime de la phénanthridinone n'apparaît. Elle n'est d'ailleurs jamais signalée.

On trouve, dans différents travaux [(7), (8), (9)], des préparations de phénanthridinone-6 (5 H) tétrahydrogénées en position 7, 8, 9, 10 (F 273°) ou 7, 8, 6*a*, 10*a* (F 194°) ou encore 6*a*, 7, 10, 10*a* (F 235°).

Dans ces produits, le cycle cyclénique est voisin du groupement C=O. Dans le produit (VII) le cycle cyclénique est voisin du groupement N—H.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) *Organic Synthèse*, collec. IV, p. 771.
(2) G. A. Ropp et E. C. Coyner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1833.
(3) J. G. Martin et R. K. Hill, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 537.
(4) K. Alder et M. Shumacher, *Liebig's Annalen*, 571, 1950, p. 87-107.
(5) E. C. Taylor Jr et N. W. Kalenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1699.
(6) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4874.
(7) Bount et coll., *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1977.
(8) Sen et Basu, *J. Indian Chem. Soc.*, 6, 1929, p. 309.
(9) E. C. Taylor Jr et E. J. Strojny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5104.

Laboratoire de Chimie Organique II,
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

SÉISMOLOGIE. — *Étude physique du manteau par l'inversion des périodes propres de torsion de la Terre.* Note de M. **Florent Verreault**, transmise par M. Jean Coulomb.

L'inversion des périodes de torsion de la Terre observées à la suite de deux grands séismes confirme l'existence de la couche à faible vitesse et fournit des renseignements sur les densités et les températures internes du globe.

Les périodes propres de torsion τ d'un modèle de Terre dépendent des distributions de la vitesse β des ondes transversales et de la densité ρ dans le manteau. Des perturbations faibles $\delta\beta$ et $\delta\rho$ de ces distributions se traduisent par des perturbations δp des valeurs propres $p = (2\pi/\tau)^2$, données par l'expression suivante :

$$W\frac{\delta p}{p} = 2\int_b^a \frac{\delta\beta}{\beta}\,dV - \int_b^a \frac{\delta\rho}{\rho}\,dL,$$

où W est l'énergie cinétique totale du manteau, V l'énergie potentielle, L le lagrangien, b le rayon du noyau et a celui de la Terre. Quand les périodes et les distributions d'énergie ont été calculées pour un modèle de référence, l'inversion numérique de cette expression permet de calculer les corrections $\delta\beta$ et $\delta\rho$ qui doivent être apportées au modèle pour tenir compte des écarts δp entre les valeurs propres du modèle et celles de la Terre (1). Un grand nombre d'essais sur modèles numériques ont permis de conclure à la possibilité, sous certaines conditions, de retrouver simultanément une perturbation de la vitesse dans la partie supérieure du manteau et une perturbation de la densité dans l'ensemble du manteau.

Environ 275 périodes de torsion correspondant surtout aux modes fondamentaux d'indice n inférieur à 30 ont été obtenues par divers auteurs [(2) à (7)] à la suite des séismes du Chili (22 mai 1960) et d'Alaska (28 mars 1964). L'inversion de ces périodes conduit aux distributions de vitesse et de densité données dans le tableau. La couche à faible vitesse est nettement confirmée : la distribution trouvée s'écarte peu de celle de Gutenberg et présente un minimum de 4,29 km/s vers 160 km de profondeur. La distribution de densité, après avoir été ajustée de manière à redonner la masse et le moment d'inertie de la Terre lorsqu'elle est associée à un noyau d'Adams-Williamson ayant une discontinuité de 2 g/cm³ à l'entrée de la graine, diffère notablement du modèle A de Bullen. La densité au sommet du manteau serait voisine de 3,5 g/cm³ au lieu de 3,3. Dans la couche C la densité augmenterait d'environ 24 % au lieu de 28 %, de sorte que l'hétérogénéité serait moindre que dans le modèle A. Dans la couche D, l'augmentation de densité serait de 18 % au lieu de 22 %, et ceci s'expliquerait par un gradient thermique nettement supérieur au gradient adiabatique.

La distribution de densité trouvée pour la couche D, supposée homogène, permet de fixer des limites assez étroites au gradient thermique. Dans l'hypothèse hydrostatique, la compression d'une couche homogène à gradient thermique quelconque s'exprime par une formule d'Adams-Williamson généralisée :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dz} = \frac{g}{\varphi} - \frac{\gamma c}{\varphi}\left(\frac{dT}{dz} - \frac{g\gamma}{\varphi}T\right),$$

où z est la profondeur, g la gravité, γ le paramètre de Grüneisen, c la chaleur spécifique à pression constante, φ une fonction $\alpha^2 - 4\beta^2/3$ des vitesses séismiques, T la température absolue. Pour c on peut adopter la limite classique, c'est-à-dire 1,2 j/g deg si la masse atomique moyenne est de 21. Pour γ la physique du solide indique une valeur de 1,4, mais les résultats qui suivent seraient presque inchangés avec une autre valeur de γ comprise entre 1 et 2. Si la densité est connue, l'équation précédente devient une équation différentielle pour T, qui peut être intégrée vers le bas dès qu'on se donne la température au sommet de la couche D. En admettant que celle-ci soit comprise entre 2 000 et 3 000°K, on trouve ainsi dans la couche D un gradient à variation lente dont la moyenne est comprise entre 1,2 et 1,4 deg/km environ.

Ce résultat conduit à proposer une courbe des températures internes du Globe. Supposons un gradient de 30 deg/km en surface, qui décroît rapidement vers une valeur asymptotique de 1,3 deg/km dans la couche D. Admettons que la couche à faible vitesse est produite par la proximité du point de fusion. S'il en était ainsi, le gradient vers 150 km de profondeur serait égal au gradient du point de fusion, auquel on peut attribuer une valeur de 2,3 deg/km, suggérée par les études de Uffen ([8]). Si le gradient peut être représenté au moins grossièrement par une courbe exponentielle, ces données conduisent à la formule :

$$\frac{dT}{dz} = 1,3 + 28,7\,e^{-\frac{z}{45}},$$

dont l'intégration fournit ensuite les températures données dans le tableau. Elles ne seraient pas profondément modifiées si l'on changeait la formule mathématique adoptée pour le gradient.

Vitesse des ondes S, densité et température dans le manteau.

z (km).	β (km/s).	ρ (g/cm³).	T (°K).	z (km).	ρ (g/cm³).	T (°K).
35.....	4,61	3,51	980	1 000.....	4,63	2 800
100.....	4,34	3,55	1 500	1 400.....	4,83	3 300
200.....	4,33	3,61	1 750	1 800.....	5,02	3 800
300.....	4,61	3,67	1 900	2 200.....	5,20	4 350
400.....	4,99	3,73	2 000	2 600.....	5,36	4 900
600.....	–	4,00	2 300	2 800.....	5,43	5 100
800.....	–	4,40	2 500	2 900.....	5,47	5 200

Le gradient dans le noyau externe étant vraisemblablement adiabatique, la température serait d'environ 6 700°K à l'entrée de la graine; c'est l'ordre de grandeur des estimations du point de fusion du fer à la pression correspondante. D'autre part, la décroissance probable des vitesses séismiques à la base du manteau, à partir de 2 700 km de profondeur, pourrait être attribuée elle aussi à la proximité du point de fusion (de l'ordre de 5 300°K d'après Uffen). Entre les deux couches à faible vitesse, les températures s'éloigneraient nettement des points de fusion, la rigidité augmenterait par rapport à l'incompressibilité, le coefficient de Poisson σ présentant un minimum vers 1000 km de profondeur.

(1) F. Verreault, *Ann. Géophys.*, 21, 1965, fasc. 2.
(2) B. Bolt, *Geophys. J.*, 6, 1963, p. 299.
(3) J. Connes, P. A. Blum, G. et N. Jobert, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 260.
(4) H. Benioff, F. Press, S. Smith, *Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 605.
(5) G. Mac Donald et N. Ness, *Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 1865.
(6) L. E. Alsop, G. H. Sutton et M. Ewing, *Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 631.
(7) R. Gaulon, Communication privée, 1964.
(8) R. J. Uffen, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 33, 1952, p. 893; *ibid.*, 1954, p. 380.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'étamine extrorse de l'*Escholtzia californica *Cham. A propos d'une Note récente.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

L'étude d'étamines pétaloïdes de cette plante montre que celles-ci appartiennent au type habituel (phyllomes diplophylles, donc épipeltés), et ne sont pas apparentées au type hypopelté, comme l'étude de fleurs virescentes l'avait fait croire récemment à P. Dupuy et M. Guyot (1965).

Plusieurs interprétations de l'étamine extrorse ont été proposées par les anciens auteurs. On a pu ainsi penser que, dans ce cas, les sacs polliniques sont portés par la surface dorsale (abaxiale) du phyllome staminal, ou bien que l'étamine extrorse est de même structure fondamentale que l'introrse mais qu'alors sa surface physiologiquement ventrale est abaxiale (Čelakovský).

L'interprétation du phyllome staminal des Angiospermes a été comme on sait élucidée par Baum, Leinfellner, Jaeger, Rohweder, qui ont montré, comme l'avait déjà pressenti Heinricher, les rapports entre l'état pelté et l'existence d' « excroissances » ventrales de la lame staminale principale portant les sacs polliniques internes, dans les cas de pétalisation ou de virescences staminales, existence notée par plusieurs auteurs antérieurs (Engelmann, Braun, Wydler, Müller, Čelakovský, Gravis), qui n'avaient pu l'interpréter correctement. S'appuyant surtout sur les travaux de Troll sur les formations similaires de l'appareil végétatif, les auteurs précités ont démontré que les sacs polliniques sont situés sur les marges d'un phyllome staminal diplophylle, marges formant un S de chaque côté de la ligne médiane, cette disposition étant possible grâce à l'état unifacial du filet (*fig.* 1). L'ontogénie, l'anatomie, la tératologie appuient clairement cette façon de voir. A l'état normal, la lame interne du phyllome diplophylle est unie à la lame externe ([1]).

Baum et Leinfellner ([2]) ont aussi analysé les modifications qui peuvent survenir dans des cas particuliers d'étamines. Les insertions ventrale ou dorsale du filet s'expliquent par une excroissance en arrière ou en avant de la base du phyllome, excroissances effectivement constatées au cours de l'ontogénie. De même, les cas d'étamines hastées. Il peut y avoir arrêt de développement d'une moitié de l'étamine, croissance en largeur importante du connectif, etc.

En particulier, ces auteurs ont vu que l'anthère extrorse correspond simplement à une prise d'importance de la lame ventrale (adaxiale) aux dépens de la lame dorsale, le phyllome restant épipelté et son filet normalement unifacial. D'ailleurs, une même étamine peut montrer une différence dans le développement relatif de ces deux lames suivant le niveau (*Ruta*).

P. Dupuy ([3]) avait lui-même repris les travaux des auteurs précités, et appuyé leur interprétation sur d'autres exemples. Cependant cet auteur ([4]), étudiant récemment des fleurs virescentes de l'*Escholtzia californica* Cham., est conduit à admettre que les quatre sacs polliniques sont portés par

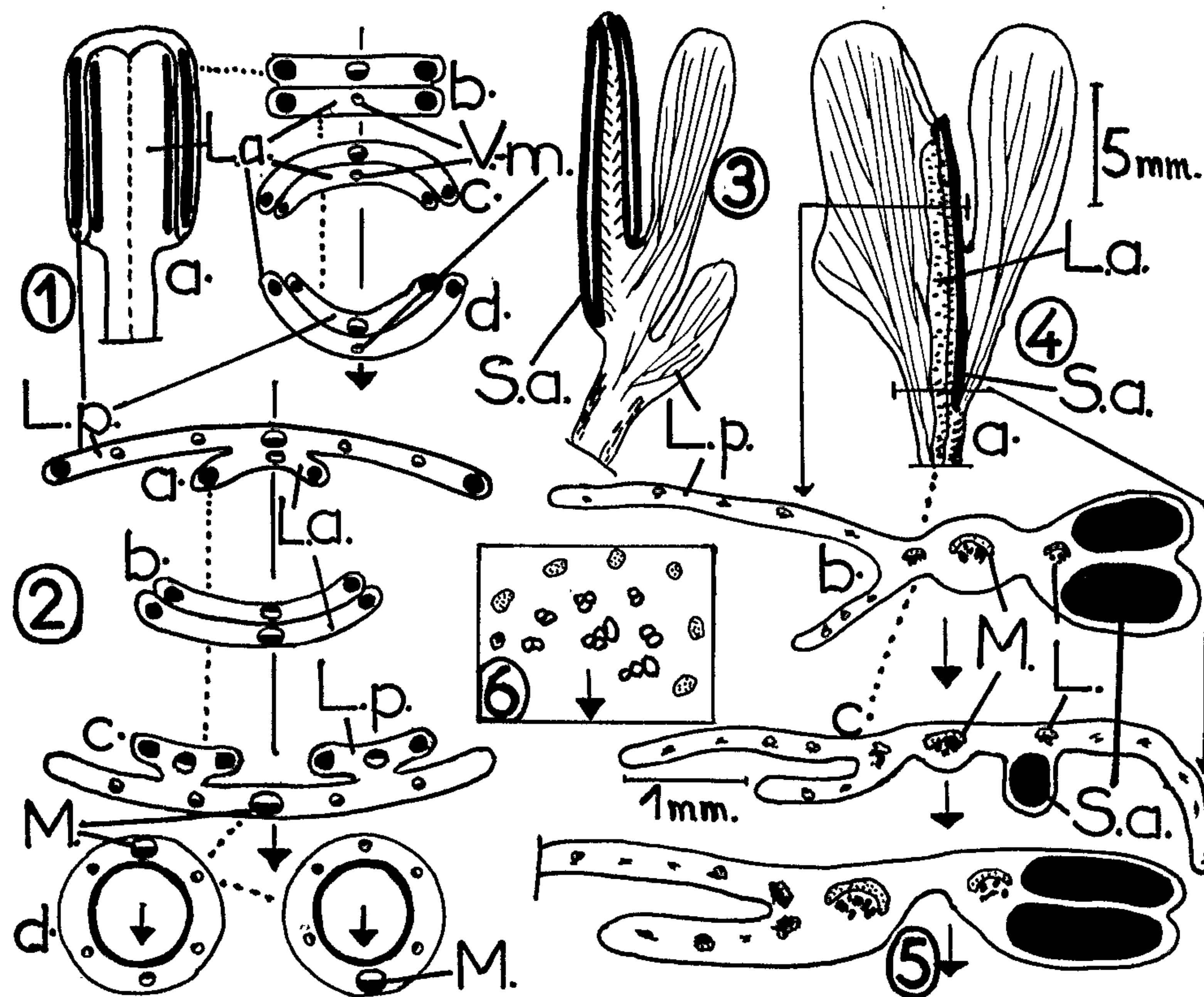


Fig. 1 à 6.

Fig. 1 : Schémas rappelant l'interprétation de Baum-Leinfellner; *a*, Organisation de l'étamine diplophylle; *b*, Coupe transversale d'une anthère à déhiscence latérale; *c*, Id., anthère introrse; *d*, Id., anthère extrorse. — Fig. 2 : Pétalisation de l'étamine normale et d'une étamine supposée diplophylle-hypopeltée; *a*, Étamine normale (diplophylle-épipeltée) pétalisée : régression de la lame antérieure; *b*, Coupe transversale d'une étamine supposée hypopeltée; *c*, Étamine du type postulé par Dupuy et Guyot, à lame postérieure seule fertile. En cas de pétalisation, pour obtenir un pétale à orientation normale, la lame *postérieure* devrait disparaître; *d*, Schéma d'un phyllome épipelté (à gauche) et hypopelté (à droite). — Fig. 3 : *Escholtzia californica* Cham. Étamine pétaloïde dissymétrique vue par sa face *dorsale*. — Fig. 4 : Id; *a*, Étamine pétaloïde vue par sa face *ventrale*; *b* et *c*, Coupes transversales aux niveaux indiqués sur la figure. — Fig. 5 : Détail de la région médiane d'une autre étamine. Partie médiane plane et épaisse, mais ventro-médian toujours non différencié. — Fig. 6 : Faisceau médian, à peu près identique dans l'étamine normale ou pétaloïde.

Les flèches indiquent la direction adaxiale (centre de la fleur). L., faisceau latéral; L. a., lame antérieure; L. p., lame postérieure; M., faisceau médian; S. a., sac pollinique antérieur; S. p., sac postérieur; V.-m., faisceau ventro-médian irriguant la lame antérieure et que nous n'avons pas trouvé, même dans l'étamine pétaloïde, dans le cas de l'*Escholtzia*.

Erratum. Dans la figure 2 d, à droite, l'orientation des quatre petits faisceaux doit être inversée. Ils ont leur bois dirigé vers l'extérieur, comme les médians.

deux lobes de la lame principale unis au *dos* de celle-ci et que, par conséquent, le phyllome staminal « n'est pas sans rappeler » le type « hypopelté », c'est-à-dire reployé de telle sorte que la surface *ventrale* soit la seule apparente à l'extérieur (*fig.* 2 *d*).

Il faut remarquer que *si cette étamine est bien constituée ainsi, elle est la première connue de ce type*, ce qui aurait mérité d'être souligné et discuté. Il faut surtout signaler qu'à vrai dire P. Dupuy et M. Guyot n'ont pas décrit l'isolement de deux lobes portant les sacs polliniques, mais seulement, d'une part, la transformation de l'étamine en une lame verte continue, et d'autre part, la région apicale d'une feuille végétative, le rapprochement des deux faits leur ayant inspiré leur interprétation.

Dans les étamines normales, on observe au cours de la pétalisation [5] la disparition, suivant diverses modalités, de la lame *antérieure* (ventrale), ce qui est logique puisque celle-ci est surajoutée à la lame dorsale, quoiqu'en dépendant. Vraisemblablement, pour P. Dupuy et M. Guyot, on aurait chez l'*Escholtzia* un phyllome hypopelté dont la lame postérieure serait plissée de façon à posséder quatre segments de marges pollinifères comme cela s'observe parfois, pour la lame *antérieure*, dans l'étamine normale épipeltée pétaloïde, et normalement dans des pétales épipeltés (Leinfellner). Alors, au cours de la pétalisation, on devrait observer la disparition de la lame *postérieure* (*fig.* 2).

Nous avons étudié des étamines pétaloïdes d'une variété double de l'*Escholtzia californica*. On sait que l'ensemble des étamines des Papavéracées correspond très probablement à deux verticilles dimères dont chaque membre est atteint de « chorisis » [6]. Chaque étamine est néanmoins normale, par une sorte de régulation.

Le plus souvent, comme cela est très fréquent ailleurs, les étamines ne sont qu'à demi pétaloïdes (*fig.* 3); on en trouve cependant de plus ou moins symétriques (*fig.* 4). De toute manière, *la lame dorsale, portant les sacs abaxiaux, donne naissance, de façon parfaitement normale à la lame du pétale*, et la lame ventrale (adaxiale) existe sous forme d'une ou deux languettes, encore fertiles ou non, de part et d'autre de la région médiane (*fig.* 4 et 5), puis disparaît, comme dans l'étamine introrse ordinaire. L'étamine pétaloïde présente un sillon dorsal profond, correspondant à la flexion vers l'extérieur de la lame dorsale à l'état normal. Il disparaît quand la pétalisation s'avance.

La lame dorsale a des faisceaux normalement orientés, la lame ventrale des faisceaux inverses, comme toujours [[3], [7]]. Le faisceau médian de l'étamine pétaloïde présente plusieurs groupes de bois et un arc de plages libériennes, celui de l'étamine normale est analogue. *Dans ce cas*, bien qu'il soit en apparence multiple, le faisceau de l'étamine normale ne correspond bien, à notre avis qu'au médian de la lame dorsale (toutefois avec une tendance à former un faisceau concentrique, qui correspondrait à

l'union du ventro-médian et du dorso-médian) et non à tout un arc de faisceaux, ce dernier cas se trouvant peut-être ailleurs (7). Nous n'avons pas vu de faisceau ventro-médian libre. De part et d'autre du médian, on trouve au début deux latéraux très nets. Ils ne sont plus guère distincts par la suite (*fig.* 3-4).

La pétalisation atteint le filet. Dans nos échantillons, la lame ventrale apparaît comme formée de deux lamelles unies à la région médiane de la lame dorsale, et sans rapport avec ses marges. Il en est de même dans bien d'autres étamines pétaloïdes (6). Une même plante montre d'ailleurs ce cas ainsi que la formation de poches latérales correspondant au schéma de la figure 1 [*Tulipa*, par exemple (8)].

Tout ceci est parfaitement normal pour une étamine diplophylle pétalisée suivant le mode acrothèque. Elle nous semble répondre parfaitement à l'interprétation de Baum et Leinfellner, et ne nécessiter aucunement une interprétation qui en ferait un cas unique.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) On trouvera les références principales concernant ces travaux dans P. Dupuy (3) et dans M. Guédès, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2064.

(2) H. Baum et W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 100, 1953, p. 91.

(3) P. Dupuy, *Thèse Sc. nat.*, Poitiers, 1963.

(4) P. Dupuy et M. Guyot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4811.

(5) H. Baum, *Oest. Bot. Z.*, 99, 1952, p. 228; W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 101, 1954, p. 373.

(6) Sv. Murbeck, *Kungl. svenska Vetenskapsak. Handl.* (Upsal-Stockholm), 50 (1), 1912, p. 1.

(7) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 103, 1956, p. 381; I. Jaeger, *Oest. Bot. Z.*, 108, 1961, p. 433. Dans le pétale de l'*Escholtzia*, le médian ne comporte que quelques groupes de vaisseaux ligneux, un à trois suivant le niveau.

(8) M. Guédès, *Rev. gén. Bot.*, 72, 1965, p. 289.

(11, *rue Edgar-Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la dormance et de la température sur le plagiotropisme de certaines ramifications produites à l'obscurité par le tubercule de Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Roger Gautheret.

La production, à l'obscurité, de ramifications plagiotropes par des tubercules de Crosne est directement liée à l'intensité de la dormance de ces tubercules, donc à leur aptitude au « boulage ». Les températures basses (5°) et fortes (28-33°), qui éliminent le « boulage », suppriment également le plagiotropisme des ramifications. Pour les Crosnes dormants, la partie horizontale des ramifications est tubérisée à 15°, et généralement normale à 22 et 25°.

Les tubercules de Crosne du Japon (*Stachys Sieboldii* Miqu.) correspondent au renflement de l'extrémité de stolons, émis par les nœuds basilaires hypogés de la pousse herbacée. La production de stolons précède donc normalement la tubérisation.

A l'obscurité, dans certaines conditions de température, nous avons pu constater le développement de stolons sur les nœuds basilaires de la pousse apicale du Crosne, quand les tubercules utilisés étaient assez profondément dormants, et donc aptes au « boulage » ([1]).

Ces observations nous ont conduit à tenter d'élucider quelques aspects des rapports entre aptitude au « boulage » et aptitude à la « stolonisation ».

Matériel et expérimentation. — Les tubercules de Crosne ont été placés verticalement dans de la vermiculite humide, à l'obscurité, sans aucun apport nutritif. Ils ont été décapités, mais (*fig.* 1) on a conservé les trois ou quatre entre-nœuds du sommet développés en fin de saison et non nettement tubérisés. C'est à ce niveau que sont apparues (à raison de 1-4 par unité) les ramifications que nous allons décrire, et dont les caractéristiques sont peu différentes de celles des ramifications obtenues en présence de l'apex. [Comme dans le cas de *Stachys silvatica*, étudié par E. Pfirsch ([2]), l'apex ne joue donc aucun rôle dans l'induction du plagiotropisme.]

Les tubercules utilisés (7-12 par série), d'un poids maximal de 4 g (à l'exception de B_2 et B_{5-15} : 5 g minimum), ont été récoltés aux dates suivantes : 2 novembre 1964 (B), 25 novembre (C), 8 décembre (D), 1er mars 1965 (E). La dormance, éprouvée à 15° par la croissance et l'aptitude au « boulage » de la pousse apicale d'unités non décapitées, décroît de B à E (série à développement normal) ([1]).

Les Crosnes ont subi, soit des températures continues de 15, 22, 25, 28 et 33°, soit 5 semaines de froid (5°) avant d'être placés à 15° (B_{5-15}).

Résultats. — Les résultats sont résumés par la figure 1. Les deux chiffres qui accompagnent chaque dessin indiquent :

— le premier : la longueur moyenne de la partie horizontale des ramifications (courbure non comprise);

— le deuxième : le nombre moyen d'entre-nœuds développés avant redressement complet des ramifications.

Éventuellement, un troisième nombre (entre parenthèses) indique le nombre moyen d'entre-nœuds horizontaux normaux, qui, à 22 ou 25°, précèdent les entre-nœuds courts ou tubérisés de la courbure.

a. Nombre moyen d'entre-nœuds développés avant redressement total des ramifications :

— Pour une température déterminée, ce nombre s'abaisse progressivement, au fur et à mesure que s'affaiblissent la dormance et l'aptitude au « boulage ». La différence est peu sensible à 33 et 28°. Elle devient

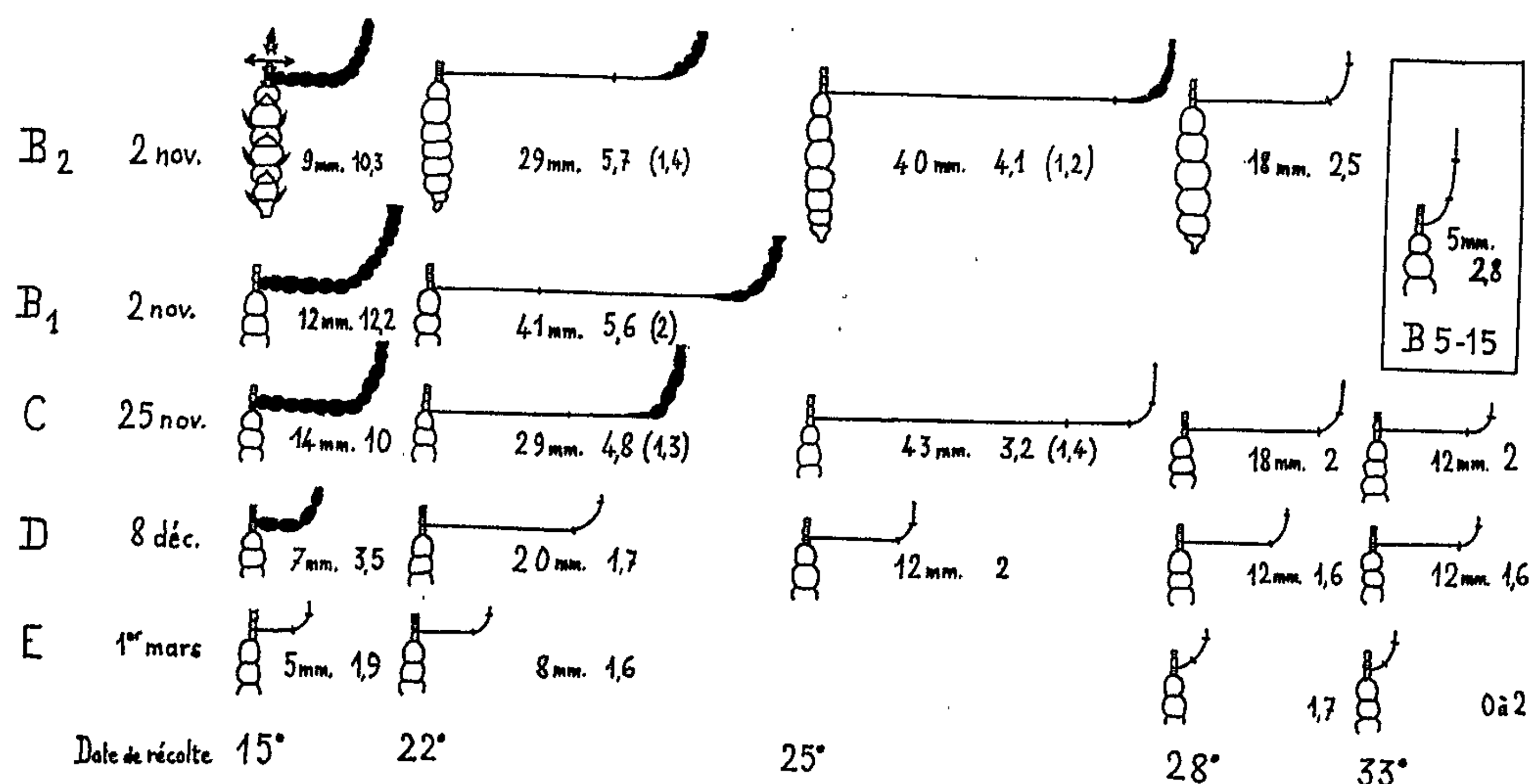


Fig. 1. — Influence de l'intensité de la dormance (décroissante du 2 novembre au 1er mars) et de la température (15, 22, 25, 28 et 33°; B_{5-15} : 5 semaines à 5°, puis 15°) sur le plagiotropisme des ramifications développées à l'obscurité, au sommet de tubercules de Crosne décapités. Tubercules de 4 g maximum (sauf B_2 et B_{5-15} : 5 g minimum). Pour les chiffres, *voir* le texte.

Coefficient de réduction pour le dessin : 1/3.

plus nette à 25° (4,1 pour B; 3,2 pour C; 2 pour D) et à 22° (5,6-5,7 pour B; 4,8 pour C; 1,6-1,7 pour D et E). Elle est considérable pour 15° (10-12,2 pour B et C; 3,5 pour D; 1,9 pour E).

L'application de 5 semaines de froid (5°) à des tubercules dormants donne, à 15°, des résultats voisins de ceux qu'on enregistre avec les séries normales ou subnormales : B_{5-15} est intermédiaire entre D et E.

— Pour un état de dormance déterminé, le nombre d'entre-nœuds s'abaisse progressivement avec l'élévation de la température, entre 15 et 28°. Cela est particulièrement net pour les séries très dormantes : B_2 et C, où pour 15, 22, 25 et 28°, le nombre d'entre-nœuds est respectivement de 10,3; 5,7; 4,1; 2,5, et de 10; 4,8; 3,2 et 2. Pour D, le nombre

d'entre-nœuds, déjà faible à 15° (3,5), se stabilise autour de 1,7-2 à partir de 22°. Pour E, la différence entre 15 et 22° devient elle-même négligeable (1,9 et 1,6).

b. Longueur moyenne de la partie horizontale des ramifications :

— Pour une température déterminée, cette longueur décroît avec l'affaiblissement de la dormance :

— à 15° : 9-14 mm (B et C); 7 mm (D); 5 mm (E et B_{5-15}),

— à 22° : 29-41 mm (B et C); 20 mm (D); 8 mm (E),

— à 25° : 40-43 mm (B et C); 12 mm (D),

— à 28° : 18 mm (B et C); 12 mm (D).

— Pour les séries très dormantes (B et C), les entre-nœuds horizontaux sont tubérisés à 15°, tandis que, généralement, un ou deux de ces entre-nœuds s'allongent à une température égale ou sépérieure à 22°. Cet allongement est plus net à 25° qu'à 22 ou 28-33°. La partie horizontale atteint donc son plus grand développement à 25° : 40-43 mm pour B et C, contre 29 mm à 22°, 18 mm à 28°, et 9-14 mm à 15°.

Pour la série D, plus faiblement dormante, c'est la température de 22° qui donne la meilleure extension horizontale : 20 mm contre 12 mm à 25-28° et 7 mm à 15°. Pour les séries E et B_{5-15}, la partie horizontale est presque négligeable à toutes températures.

Conclusion et discussion. — A l'obscurité, la production de pousses plagiotropes par les tubercules de Crosne est fonction de l'état de dormance, donc de l'aptitude au « boulage », de ces tubercules.

Au laboratoire (et probablement aussi dans la nature), la dormance et l'aptitude au « boulage » sont éliminées par le froid, qui élimine également l'aptitude au plagiotropisme. [On rapprochera ce dernier résultat de celui obtenu par E. Pfirsch (2) avec les stolons de *Stachys silvatica*, dont le redressement est déterminé à l'automne par les basses températures.]

A 15°, les ramifications plagiotropes des Crosnes dormants sont tubérisées. A 22° et surtout à 25°, malgré une réduction du nombre d'entre-nœuds qui assurent le redressement des pousses, celles-ci présentent un allongement sensible de leur partie horizontale, qui correspond alors à un véritable stolon. Les températures très élevées (28-33°), qui suppriment le « boulage » (3), conduisent à un redressement rapide des ramifications (non tubérisées). Ce redressement précoce a lieu à des températures nettement plus faibles (25 ou même 15°) pour des Crosnes peu ou non dormants.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. Lagarde, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3882.

(2) E. Pfirsch, *Thèse*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1962,

(3) J. Lagarde, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 739.

(*Laboratoire de Botanique,*
4, rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'indolyl-3-aldéhyde et d'acide indolyl-3-carboxylique dans les milieux de culture de* Rhizobium. Note (*) de M. **Jean Rigaud** et Mlle **Camille Bulard**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'acide indolyl-3-acétique synthétisé en présence de tryptophane par *Rhizobium* est lui-même dégradé : l'indolyl-3-aldéhyde ainsi que l'acide indolyl-3-carboxylique sont identifiés parmi les produits de son métabolisme.

Nous avons précédemment mis en évidence (1), par les techniques biochromatographiques habituelles, la présence de substances biologiquement actives chez *Rhizobium* cultivé en présence de tryptophane. L'acide indolyl-3-acétique (IAA) se trouve être particulièrement abondant. Poursuivant nos recherches dans cette voie, nous nous sommes attachés à identifier de nouveaux composés indoliques existant dans les extraits, en relation avec la biogenèse de l'auxine ou avec sa destruction. Nous présentons plus spécialement ici deux substances indoliques liées à la dégradation de l'IAA.

Rhizobium, du groupe d'inoculation *meliloti*, souche S 22, est cultivé dans des erlenmeyers de 500 ml contenant 150 ml de milieu synthétique liquide (2) dont la composition par litre est la suivante : NaCl, 0,2 g; K_2HPO_4, 0,5 g; $MgSO_4, 7H_2O$, 0,2 g; $CaSO_4, 2H_2O$, 0,1 g; $CaCO_3$, 0,1 g; mannitol, 10 g; glutamate de sodium, 1 g; chlorhydrate de thiamine, 70 µg; biotine, 0,5 µg. Le DL-tryptophane dissous à froid par agitation est introduit stérilement après passage sur filtre Millipore HA de 0,45 µ. Sa concentration finale dans le milieu est de 200 mg/l. Après 5 jours de culture avec agitation (3) à 28°C et à l'obscurité, 900 ml de bouillon de culture sont lyophilisés dans un appareil Usifroid type SMJ. La poudre obtenue est solubilisée dans l'éther éthylique dépourvu de peroxydes. Cet extrait est traité trois fois par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à pH 8,2. On en sépare la fraction éthérée non acide. Le résidu aqueux, amené à pH 2,8 par de l'acide chlorhydrique dilué, est traité par l'éther pour obtenir la fraction éthérée acide. Après concentration sous pression réduite c'est par chromatographie uni- ou bidimensionnelle descendante sur papier Whatman n° 1 que sont réalisées les séparations. Les taches indoliques sont révélées, soit par un réactif modifié de Salkowski (4), soit par une solution de paradiméthylaminocinnamaldéhyde (DMCA) selon la formule de Harley-Mason et Archer (5). Les dérivés aldéhydiques, généralement difficiles à colorer, apparaissent sur les chromatogrammes après aspersion avec un réactif à la 2.4-dinitrophénylhydrazine (DPH) (0,5 g de DPH dissous dans 100 ml d'éthanol auxquels on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré).

Des spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont réalisés à l'aide du spectrophotomètre Beckman modèle DU, la substance étudiée étant dissoute dans le méthanol. Ils seront utilisés dans la mesure où ils apportent de réelles précisions sur la nature du composé indolique considéré.

Étude de la fraction éthérée non acide. — Recherchant la présence éventuelle d'indolyl-3-aldéhyde (IAld), c'est la méthode chromatographique de Larsen et coll. (6) qui est adoptée : l'hexane anhydre est utilisé comme solvant. Dans ces conditions, l'IAld migrant faiblement, la durée de chromatographie est prolongée (20 h). La distance de la tache à la ligne de départ

n'est pas évaluée par rapport au front (R_f), mais par comparaison à l'indolyl-3-acétonitrile (IAN) pris comme substance de référence (R_{IAN}).

Avec le réactif DMCA nous révélons une tache bleu pâle, près de la ligne de départ, et dont le R_{IAN} est parfaitement comparable à celui de l'indolyl-3-aldéhyde comme l'indique le tableau ci-dessous :

	IAN.	IAld.	Extrait.
R_f	0,23-0,25	0,01	0,01
R_{IAN}	1	0,08-0,11	0,09-0,10

La coloration brun jaunâtre obtenue avec le réactif DPH confirme cette analogie. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente, comme pour la substance synthétique, des maximums d'absorption à 240, 258 et 296 mμ. L'ensemble de ces critères nous permet de penser que les milieux de culture renferment de l'IAld.

Étude de la fraction éthérée acide. — Parmi les taches indoliques révélées, il en est une fort caractéristique par sa coloration bleu azur, lente à apparaître, obtenue avec le réactif DMCA. Il s'agit d'une substance qui ne migre pas dans l'hexane et présente un faible R_f dans les solvants alcalins. Son comportement en double chromatographie dans le solvant acide de Good et coll. ([7]) et dans l'isopropanol-ammoniaque-eau (80-5-15), ainsi que les réactions colorées avec le réactif de Salkowski modifié ou avec celui au DMCA nous amènent à le rapporter à l'acide indolyl-3-carboxylique (ICA).

	Solvant de Good et coll. (1re chromatographie).	Isoprop.-amm.-eau (2e chromatographie).
ICA	0,80-0,81	0,30-0,31
Extrait	0,80	0,31

Ainsi, dans les milieux de culture de *Rhizobium* enrichis de tryptophane l'IAld et l'ICA sont identifiés.

Si l'on se réfère aux travaux effectués chez les plantes supérieures [([8]) à ([12])], on peut penser qu'ici aussi leur présence peut s'expliquer par la dégradation de l'IAA, hypothèse qu'il convient naturellement de vérifier.

A cet effet nous avons réalisé des expériences comparables aux précédentes, mais en introduisant cette fois de l'IAA dans le milieu de culture ensemencé avec *Rhizobium*. Le protocole expérimental est semblable à celui décrit précédemment; notons qu'il a été cependant indispensable de purifier spécialement l'IAA avant son introduction aseptique dans le milieu. Sa concentration finale dans le milieu est de 8 mg/l. Dans ces conditions, l'IAld et l'ICA sont à nouveau identifiés parmi les taches indoliques révélées.

Nous avons en outre vérifié que, dans les mêmes conditions expérimentales mais en l'absence de bactéries dans le milieu, on ne décèle pas de dégradation de l'IAA introduit.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) C. Bulard, B. Guichardon et J. Rigaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 150-157.
(2) J. Rigaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 1965 (sous presse).
(3) J. Rigaud, *Biol. du Sol, Bull. int. Inform.*, nouv. série, 1, 1964, p. 18-19.
(4) J. P. Nitsch, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 107, 1960, p. 247-250.
(5) J. Harley-Mason et A. A. P. G. Archer, *Biochem. J.*, 69, 1958, 60 P.
(6) P. Larsen, A. Harbo, S. Klungsöyr et T. Aasheim, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 552-565.
(7) N. E. Good, W. A. Andreae et Van Ysselstein, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 231-235.
(8) C. H. Fawcett, H. F. Taylor, R. L. Wain et F. Wightman, *Proc. Roy. Soc.*, B 148, 1958, p. 543-570.
(9) A. W. Galston et W. S. Hillman, in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 14, 1961, p. 647-666.
(10) C. H. Fawcett, *Annual Review of Plant Physiol.*, 12, 1961, p. 345-368.
(11) P.-E. Pilet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 875-886.
(12) F. Wightman, in *Régulateurs naturels de la croissance végétale*, C. N. R. S., Paris, 1964, p. 191-212.

(*Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.*)

CYTOLOGIE. — *Nouvelles observations sur l'infrastructure du spermatozoïde des Isopodes. Origine et évolution de la vésicule spermatique d'*Armadillidum vulgare. Note (*) de M. **André Hollande** et Mme **Marcelle Fain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le spermatozoïde des Isopodes est immobile et a généralement la forme d'un fouet, mais la hampe se sépare aisément de la lanière sous l'effet de la moindre pression. La hampe n'a pas la constitution d'un flagelle. C'est une tige creuse dont la paroi présente une structure périodique.

Chez les Cymothoïdés ([1]), la lanière, en massue, comprend trois segments : un bec d'insertion qui la fixe à la hampe, un segment intermédiaire grêle contenant des mitochondries et un noyau fusiforme apical. Autour du noyau s'enroule une tigelle cylindrique, la cresta, que côtoient des mitochondries.

Le bec d'insertion résulte de la transformation d'une vésicule située à proximité du noyau et du centrosome et qui, dans la spermatide, saille à la surface du corps cellulaire. Cette vésicule est constituée d'une région chromophile et d'une région chromophobe. La portion chromophile se modèle en forme de bec tandis que la région chromophobe s'amenuise et se transforme progressivement en un fragile pont d'union entre hampe et lanière. C'est ce pont qui se rompt lorsque le spermatozoïde est placé entre lame et lamelle.

Une comparaison qui peut être établie entre le spermatozoïde des Cymothoïdés et celui des Mysidacés ([2]) et des Cumacés semble indiquer que la région antérieure du spermatozoïde correspond à l'extrémité libre de la lanière. L'étude que nous avons entreprise des premiers stades de la spermiogenèse confirme cette interprétation : la vésicule spermatique se forme, en effet, sans la participation de l'appareil de Golgi et en dépit de son A. P. S. positivité, contrairement aux données de Reger [([3]), ([4])], elle n'est pas de nature acrosomienne. Un idiozome siège d'ailleurs à l'antipôle de la cellule.

Nos recherches concernent *Armadillidium vulgare*. Chez ce Crustacé, la première étape de la spermiogenèse s'illustre par la formation d'un rostre au pôle centrosomien de la cellule. A ce niveau, une lame protéique (230 Å environ d'épaisseur) s'individualise sous la membrane cellulaire au sein d'une cisterne ergastoplasmique. A l'extrémité aveugle du rostre, cette lame s'épaissit latéralement en un gros tubercule, tandis que, à sa base, elle constitue une lame obturante qui clôt la cavité de l'évagination. La vésicule, ainsi individualisée, comprend donc deux régions d'origine et de structure différentes : l'une, chromophile, dense aux électrons, astructurée, issue de la différenciation du feuillet protéique; l'autre, chromo-

phobe, claire, représentant le cytoplasme inclus dans le rostre. Parallèlement à la vésicule se différencie un nodule indépendant, dense aux électrons, le coussinet. Il déprime précocement la portion chromophobe de la vésicule et s'y loge comme une tête osseuse dans une cavité articulaire. Dans la région qui circonscrit le coussinet, la membrane cellulaire et son feuillet protéique sous-jacent s'évaginent pour former la hampe.

Ce feuillet protéique subit par places de remarquables remaniements infrastructuraux. A la périphérie de la portion chromophile de la vésicule il devient feuilleté sous la membrane cellulaire tandis qu'au contact de la substance chromophobe il se différencie en un septum multilamellaire très opaque aux électrons. A la périphérie de la substance chromophobe, il acquiert une structure paracristalline. Au niveau de la hampe, il présente une structure périodique transversale.

L'idiozome est entouré d'ergastoplasme et de cordons mitochondriaux. Dépourvu de centrosome, il ne comprend qu'un petit nombre de dictyosomes mais qui tous témoignent d'une grande activité sécrétrice. Aux dépens de nombreux grains prend naissance une grosse sphérule acrosomienne homologue de celle décrite par Labat chez *Praunus flexuosus* ([2]). Dans les spermatides âgées, la sphérule disparaît sans cependant être éliminée avec les dictyosomes dans le cytoplasme de rejet. Elle ne contribue pas apparemment à la constitution d'un acrosome. A l'apex du noyau, nous constatons seulement la présence d'une grosse lacune qui s'est individualisée entre les deux feuillets de la membrane nucléaire.

La cresta, issue de la vésicule, ne devient jamais libre; elle longe le noyau et dans la partie proximale de son trajet, le déprime et s'y loge comme dans une gouttière. Ce n'est pas un dérivé mitochondrial comme nous avons pu le croire. Nous l'identifions, non à la tigelle qui, chez la *Limule* ([5]) ou la Moule ([6]) entre en connexion avec l'acrosome, mais au filament intra-nucléaire qui, chez de nombreux spermatozoïde [*Caprella* ([7])], naît du centrosome postérieur.

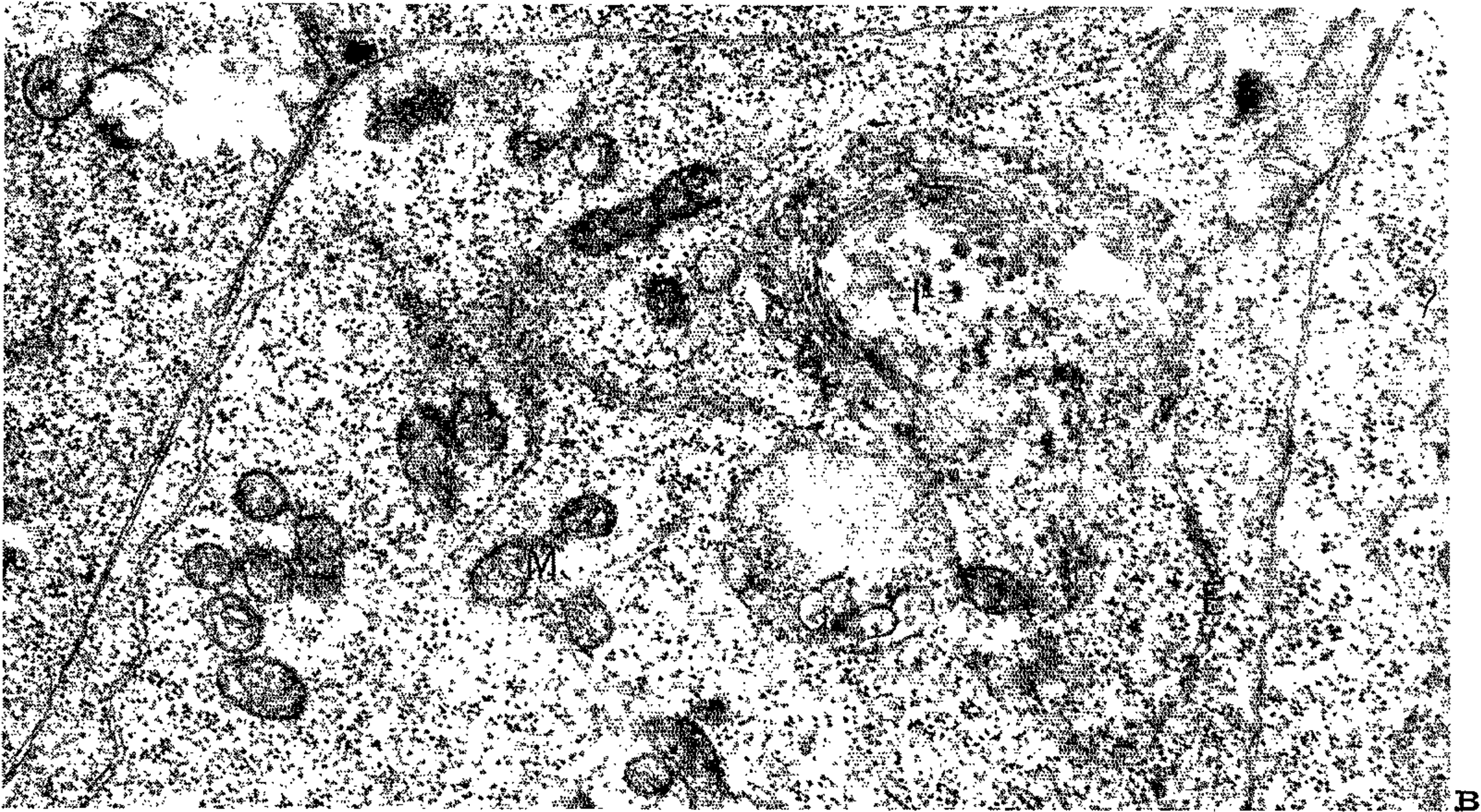
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Spermatide d'*Armadillidium vulgare*.

Fig. A. — Vésicule spermatique supranucléaire en cours d'évolution.

Fig. B. — Idiozome entouré de mitochondries et d'ergastoplasme.

c, centrosome; *co*, coussinet; *cf*, cytoplasme des cellules folliculaires; *cr*, portion antérieure de la cresta; *E*, ergastoplasme; *F*, zone feuilletée de la vésicule chromophile; *H*, hampe à structure périodique; *I*, idiozome; *M*, mitochondrie; *O*, lame obturante; *S*, septum séparant les deux compartiments de la vésicule; *St*, feuillet protéique à structure paracristalline limitant la portion chromophobe de la vésicule; V_1, portion chromophile de la vésicule; V_2, portion chromophobe de la vésicule.



B



A

Des tubules disposés hélicoïdalement sur plusieurs rangées entourent la spermatide âgée ou le spermatozoïde des Isopodes. Nous les considérons comme des formations ergastoplasmiques dépendant des cellules folliculaires. Celles-ci ont un cytoplasme lacinié en nombreux pseudopodes qui s'insinuent entre les éléments germinaux contribuant très vraisemblablement à leur nutrition.

Parallèlement au spermatozoïde d'*Armadillidium*, nous avons observé ceux de divers Isopodes et constaté qu'ils répondent tous, à quelques détails près, au même schéma structural.

Les spermatozoïdes des Mysidacés, des Cumacés et des Amphipodes leur sont étroitement apparentés, ce qui représente un argument supplémentaire pour justifier la réunion de tous ces Crustacés dans l'ordre des Péracarides.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Hollande et M. Fain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5063.
(2) R. Labat, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 97, nos 1-2, 1962, p. 51-60.
(3) J. F. Reger, *J. Ultrastruct. Res.*, 11, 1964, p. 181-192.
(4) J. F. Reger, *J. Microsc.*, 3, 1964, p. 559-572.
(5) J. André, *J. Microsc. Fr.*, 2, 1963, p. 1-21.
(6) C. Bourcart, R. Lavallard et B. Lubet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5096.
(7) O. Tuzet et S. Sanchez, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 89, 1952, p. 26-36.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOLOGIE. — *Influence des facteurs inflammatoires aspécifiques sur le développement de la polyploïdie hépatique du Rat.* Note (*) de M. **Claude Nadal**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'injection sous-cutanée de substances irritantes provoque l'apparition prématurée de cellules binucléées et polyploïdes chez le très jeune rat qui en est normalement presque dépourvu. Ce phénomène paraît être d'un autre ordre que l'induction de ces cellules par des injections de sérum de rat adulte.

Dans de précédentes publications consacrées à la polyploïdie hépatique, nous avons souligné l'importance du rôle des cellules binucléées. Celles-ci sont irréversiblement engagées dans le processus de polyploïdie et chacune d'elles est à l'origine d'un clone de cellules dont les noyaux ont doublé le nombre de leurs chromosomes [(1), (2)].

Les facteurs intervenant dans le déterminisme de la polyploïdisation doivent donc être étudiés au stade de la formation des cellules binucléées, et c'est pour cette raison que nous avons préconisé de les rechercher en expérimentant sur des animaux très jeunes dont la croissance hépatique progresse sans formation de cellules binucléées ni polyploïdes. Nous avons montré, en employant ce test, que des injections répétées de sérum de Rat adulte à des rats de moins de trois semaines provoquent l'apparition d'un grand nombre de cellules binucléées, et que le sérum humain a une activité très faible sinon nulle (3). Un facteur sérique spécifique semble être en cause.

Par ailleurs Rigler (4) a observé la formation d'un grand nombre de cellules binucléées chez les souris DBA adultes, au cours d'un syndrome inflammatoire provoqué par des injections répétées d'une solution de soude et de caséine. Ces injections sont suivies d'une poussée de mitoses avec formation d'un très grand nombre de cellules binucléées et polyploïdes dans le foie. Le Rat adulte réagit différemment et ne présente aucune réaction hépatique sous l'influence de quantités proportionnelles du même produit.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de l'action des facteurs inflammatoires sur des animaux jeunes, dans les conditions du test décrit plus haut, afin de préciser leur relation avec le facteur sérique spécifique dont nous supposons l'existence.

Les animaux employés sont des rats de la souche Wistar élevée à l'Institut du Radium.

Le syndrome inflammatoire a été réalisé de deux façons différentes :

— neuf injections quotidiennes sous-cutanées (région dorsale) à partir de l'âge de 8 jours, de 0,25 ml d'une solution de 3,5 % de caséine dans de l'eau alcalinisée par 0,3 % de NaOH;

— une injection unique, à l'âge de 7 jours, de 0,1 ml d'essence de térébenthine dans la région sous-cutanée dorsale.

TABLEAU I.

Répartition des classes nucléaires hépatiques chez des animaux ayant reçu une injection quotidienne de caséine du 8e au 17e jour de leur vie.

Animaux témoins.

Age (jours).	Poids (g). Animal.	Poids (g). Foie.	Cellules mononucl. 2n.	Cellules mononucl. 4n.	Cellules binucl. 2n.	Cellules binucl. 4n.	Cellules binucl. + polypl.
22	25,5	0,96	91,5	0,5	8	–	8,5
24	–	–	–	–	–	–	–
30	47	2,2	71	3	26	–	29

Animaux traités.

Age (jours).	Poids (g). Animal.	Poids (g). Foie.	Cellules mononucl. 2n.	Cellules mononucl. 4n.	Cellules binucl. 2n.	Cellules binucl. 4n.	Cellules binucl. + polypl.	Index $\frac{\text{injecté}}{\text{témoin}}$.
22	22	1	74,5	0,5	25	–	25,5	3
24	26	1,2	58	7	35	–	42	–
30	45	2	34	38	26	2	66	2,3

$2n$, cellules à noyaux diploïdes,
$4n$, cellules à noyaux tétraploïdes.
Index $\frac{\text{injecté}}{\text{témoin}}$ rapport de la somme des pourcentages des cellules binucléées et polyploïdes.

TABLEAU II

Répartition des classes nucléaires hépatiques chez des animaux ayant reçu une injection d'essence de térébenthine à l'âge de 7 jours.

Animaux témoins.

Age (jours).	Poids (g). Animal.	Poids (g). Foie.	Cellules mononucl. 2n.	Cellules mononucl. 4n.	Cellules binucl. 2n.	Cellules binucl. 4n.	Cellules binucl. + polypl.
18	34	1,3	92	2	6	–	8
22	39	1,79	86	2	12	–	14

Animaux traités.

Age (jours).	Poids (g). Animal.	Poids (g). Foie.	Cellules mononucl. 2n.	Cellules mononucl. 4n.	Cellules binucl. 2n.	Cellules binucl. 4n.	Cellules binucl. + polypl.	Index $\frac{\text{injecté}}{\text{témoin}}$.
18	25	0,970	71	4,5	23,5	1	29	3,6
22	31	1,35	64	9	27	–	36	2,6

Les animaux sont sacrifiés du 18e au 30e jour et leur foie est comparé à celui des témoins de la même portée. Le pourcentage des différentes classes cellulaires est déterminé par étude caryométrique d'une suspension de cellules hépatiques isolées, réalisée par broyage du foie, après perfusion par la veine porte avec du liquide de Locke sans calcium [1].

Les résultats consignés aux tableaux I et II montrent que dans les deux cas le syndrome inflammatoire s'est accompagné d'une importante formation de cellules binucléées et polyploïdes. Le rapport de la somme des pourcentages des cellules binucléées et polyploïdes des animaux injectés et des témoins correspondants (index injecté/témoin) est très supérieur à la valeur 2 que nous avons admise comme limite inférieure de positivité du test ([3]). Le comportement des animaux des deux séries n'est cependant pas identique et appelle quelques remarques. Les injections sous-cutanées répétées de solution alcaline de caséine entraînent une importante réaction locale avec épaississement et induration, mais la croissance pondérale des animaux reste comparable à celle des témoins. L'injection sous-cutanée d'essence de térébenthine est moins bien supportée et même parfois mortelle. Le syndrome inflammatoire local est important et les animaux présentent un net retard de croissance par rapport aux témoins.

Ces résultats montrent qu'une réaction inflammatoire localisée, quel que soit son retentissement sur l'état général, stimule chez le jeune rat le développement de la polyploïdie hépatique avec, en premier lieu, la formation de nombreuses cellules binucléées. Cette réaction est aussi nette que celles obtenue par des injections de sérum de rat adulte. Le mécanisme d'action paraît pourtant différent car, dans ce dernier cas, on ne peut déceler aucune réaction locale au lieu de l'injection. Cependant on peut vraisemblablement attribuer la très faible réaction hépatique, constatée chez les animaux injectés de sérum humain, à un processus inflammatoire local subclinique (index injecté/témoin entre 1,2 et 1,5). Il est également logique de penser qu'un élément aspécifique analogue intervient dans les mêmes proportions au cours des injections de sérum de rat adulte, mais qu'il s'agit d'une faible composante par rapport aux différences expérimentales obtenues. Il semble donc qu'en vérifiant l'absence de réaction inflammatoire et en ne considérant le test positif que si l'index (injecté/témoin) est supérieur à 2, il soit possible de confirmer la présence d'un facteur sérique spécifique chez le Rat adulte et d'en rechercher la localisation parmi les divers constituants du sérum. L'étude de la composition et de l'activité du sérum des animaux soumis à un syndrome inflammatoire contribuera sans doute à faire progresser le problème.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) C. Nadal et F. Zajdela, *Exp. Cell. Res.* (sous presse).
([2]) C. Nadal et T. Heyman-Blanchet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1763.
([3]) C. Nadal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4259.
([4]) R. J. Rigler, *Exp. Cell. Res.*, 30, 1963, p. 160.

(*Institut du Radium, I.N.S.E.R.M.,*
Laboratoire de Physiologie cellulaire, 26, *rue d'Ulm, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une action propre de la corticotropine sur les métabolismes lipidique et glucidique chez le Lapin.* Note (*) de MM. **René Agid, Bernard Desbals** et Mme **Pierrette Desbals** (1), transmise par M. Albert Vandel.

La corticotropine entraîne chez le Lapin surrénalectomisé et traité par l'hydrocortisone des troubles en tout point analogues à ceux que détermine la surrénalectomie seule : état général très grave, hyperlipémie, foie gras et légère hypoglycémie. Ces résultats mettent donc en évidence une action propre de la corticotropine, distincte de son rôle de stimuline.

Dans un précédent travail, nous avons montré que la surrénalectomie amène chez le Lapin une intense mobilisation des lipides caractérisée par l'élévation du taux des acides gras totaux plasmatiques et hépatiques. A titre d'hypothèse, nous avons pensé que les perturbations du métabolisme des lipides et peut-être d'autres troubles observés après la surrénalectomie pouvaient dépendre d'une action propre de la corticotropine, indépendante de sa fonction classique de corticostimuline.

Les expériences que nous rapportons ici ont pour but de dissocier les effets propres de la corticotropine et de l'hydrocortisone sur la circulation des lipides et des glucides.

Matériel et Technique. — Nos expériences ont porté sur 50 lapins mâles examinés soit quelques heures, soit quelques jours après la surrénalectomie. Une première série d'animaux reçoit aussitôt après la surrénalectomie, une injection de succinate d'hydrocortisone de 5 mg/kg destinée à corriger les troubles graves consécutifs à l'opération, puis soit 3 h, soit 10 h, soit 18 h après l'ablation des surrénales, une injection intramusculaire de corticotropine de 15 U. I./kg (corticotropine purifiée lyophilisée, endopancrine); des animaux normaux traités à la corticotropine servent de témoins.

Une deuxième série de lapins est traitée par l'hydrocortisone au cours des 24 h qui suivent l'opération, et 3 à 6 jours plus tard, on administre à ces animaux soit de la corticotropine, soit de l'hydrocortisone. Des prélèvements de sang permettent de suivre l'évolution du glucose et des acides gras totaux plasmatiques; en fin d'expérience on détermine les acides gras totaux hépatiques.

Résultats. — Rappelons tout d'abord (2) que chez le Lapin surrénalectomisé, en l'absence de tout traitement, l'état général devient rapidement précaire, le niveau glycémique s'abaisse tandis que la lipémie s'élève, partant d'une valeur moyenne de 200 pour atteindre, 18 h après l'ablation des surrénales, environ 1000 mg pour 100 ml. L'hydrocortisone corrige d'une manière satisfaisante l'ensemble de ces perturbations.

Or, si à ces lapins opérés et maintenus dans un état quasi normal grâce à une dose physiologique d'hydrocortisone, on administre de la corticotropine, des troubles se développent en tout point comparables à ceux

que présentent les animaux surrénalectomisés non traités par l'hydrocortisone. C'est ainsi qu'en moins de 8 h, l'état général de l'animal redevient précaire, le taux des acides gras plasmatiques s'élève considérablement et oscille entre 600 et 1000 mg pour 100 ml (*fig.* 1); de plus, on observe au niveau du foie une accumulation notable de lipides dont la concentration peut atteindre 11 g pour 100 g frais. La glycémie présente une variation moins ample mais cependant significative, le taux du glucose plasmatique

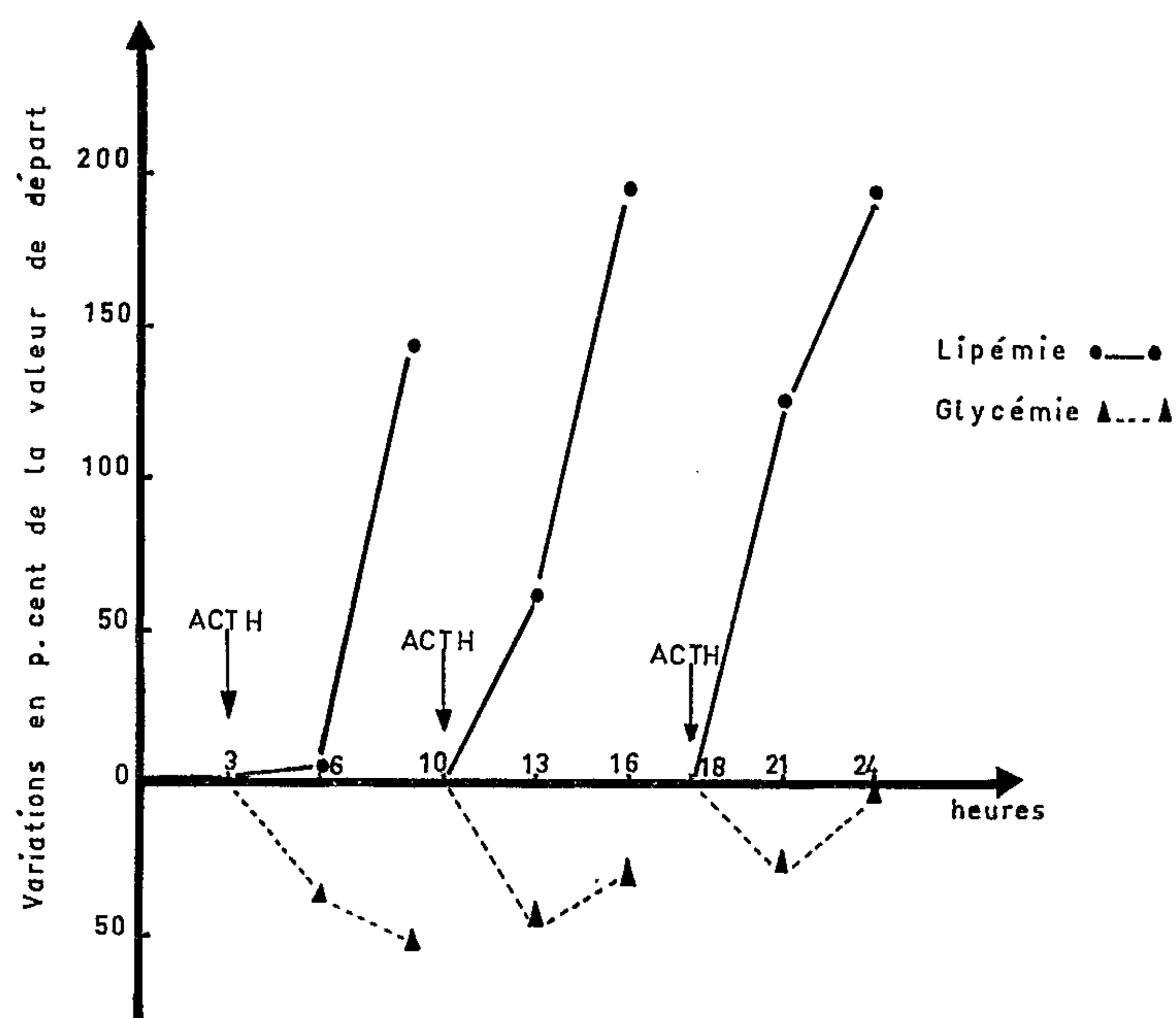


Fig. 1. — Variations, en pour-cent des valeurs de départ, de la lipémie et de la glycémie chez des lapins surrénalectomisés soumis à l'administration de corticotropine.

Dans les heures qui suivent la surrénalectomie, l'administration de corticotropine fait réapparaître les troubles, en particulier l'hyperlipémie et l'hypoglycémie, qui avaient été corrigés par l'hydrocortisone.

diminuant d'une manière sensible (*fig.* 1). Trois à six jours après l'opération, le lapin, ayant survécu grâce à l'administration d'hydrocortisone pendant 24 h, présente encore une hyperlipémie modérée. Chez cet animal la corticotropine entraîne également en quelques heures une vive hausse de la lipémie (*fig.* 2 *a*) et une surcharge du foie en lipides. Ces effets de la corticotropine rappellent tout à fait ceux qui sont induits par la surrénalectomie, et sont d'autant plus significatifs que l'administration d'hydrocortisone seule, dans les mêmes conditions, entraîne des modifications radicalement opposées : la glycémie s'élève considérablement (300 mg pour 100 ml de plasma), tandis que la lipémie diminue d'une manière indiscutable (*fig.* 2 *b*).

Or chez le Lapin normal, une injection unique de corticotropine n'entraîne que de très faibles variations de la lipémie et de la glycémie, mais lorsque les injections sont répétées, on observe une hyperlipémie tardive et modérée ainsi qu'une surcharge du foie en lipides ; en outre, la glycémie après s'être élevée légèrement dans un premier temps reprend ses valeurs habituelles.

Discussion. — Nos résultats suggèrent que l'administration de corticotropine chez le Lapin normal entraîne tout d'abord la classique sécrétion

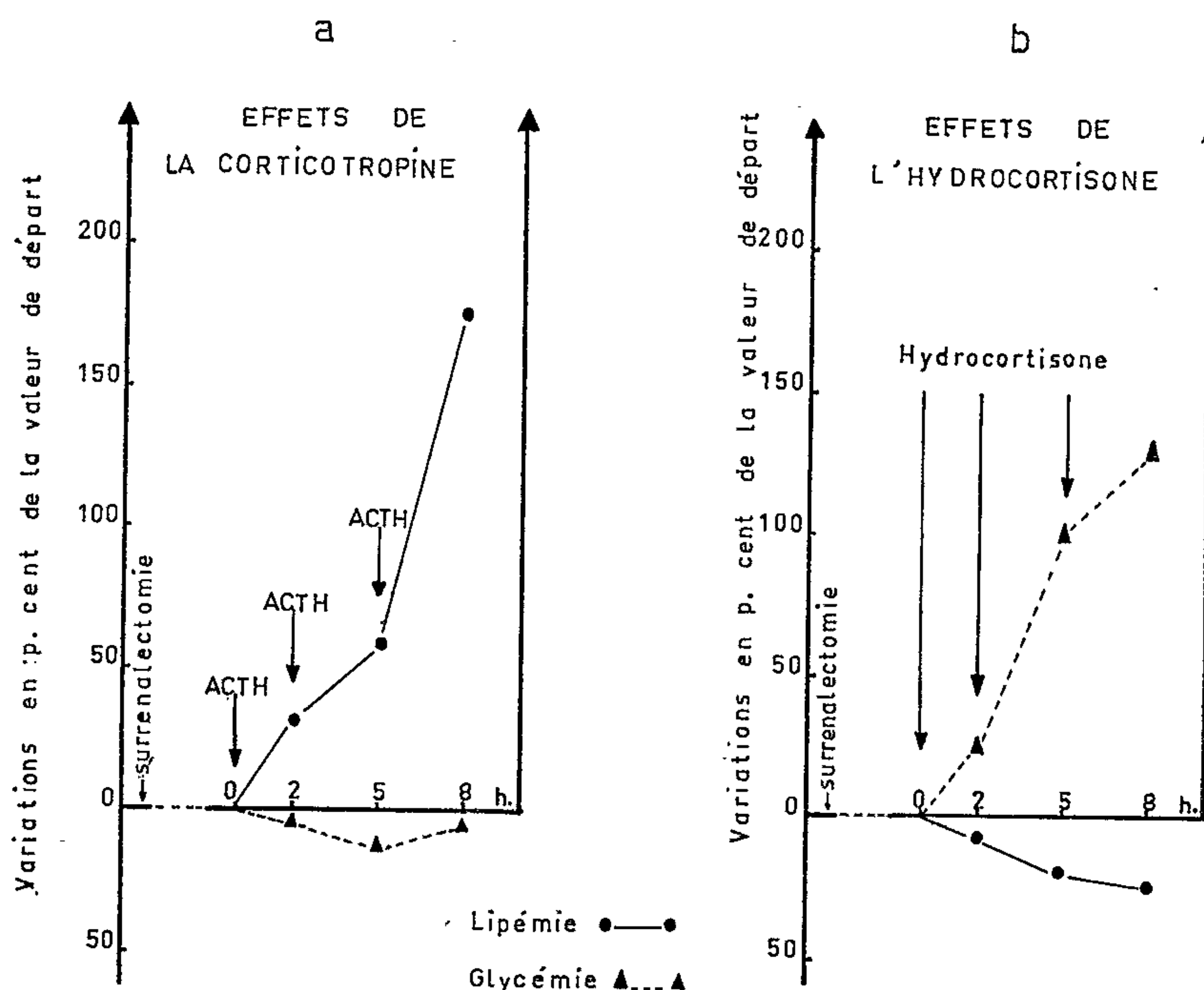


Fig. 2. — Variations de la lipémie et de la glycémie, en pour-cent des valeurs de départ, chez des lapins surrénalectomisés soumis à l'administration soit de corticotropine, soit d'hydrocortisone.

Plusieurs jours après la surrénalectomie, l'administration répétée soit de corticotropine (*fig.* 2 *a*), soit d'hydrocortisone (*fig.* 2 *b*), provoque des modifications métaboliques radicalement opposées mettant ainsi en évidence l'action propre de la corticotropine sur la lipémie et la glycémie.

d'hydrocortisone avec ses effets habituels. Puis survient une fatigue de la corticosurrénale et l'ACTH aux doses employées manifeste alors ses effets propres : hyperlipémie, foie gras et légère hypoglycémie entre autres. Cette conception d'une action propre de l'ACTH, jointe à son antagonisme avec l'hydrocortisone, permet de comprendre les troubles entraînés par la surrénalectomie : la sécrétion physiologique accrue de corticotropine, par suite de l'absence du frein surrénalien, est très vraisemblablement responsable du dérèglement du métabolisme des lipides. On sait que cette hormone possède un effet lipolytique sur le tissu adipeux *in vitro*, et,

d'autre part, quelques auteurs et tout particulièrement Engel [(3), (4)] ont déjà soutenu l'hypothèse d'une action propre et indépendante de la corticotropine utilisée à doses élevées. Nos résultats confirment cette conception, mais suggèrent, en outre, que l'ACTH endogène elle-même, est capable d'exercer certaines actions extra-surrénaliennes surtout si la sécrétion de cette hormone a été exagérée par une perturbation physiologique intense.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Guinaudy.

(2) B. Desbals, Mme P. Desbals et R. Agid, *Comptes rendus*, 261, 1965. p. 6433.

(3) F. L. Engel, *Yale J. Biol. Med.*, 30, 1957, p. 201.

(4) H. F. Lebovitz et F. L. Engel, *Handboock of Physiology*. Section 5 : *Adipose Tissue*; p. 541. Édit. American Physiological Society, Washingoton, D. C., 1965.

(*Institut de Physiologie, Faculté des Sciences,*
84, grande rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)

PHYSIOLOGIE. — *Sur les principaux éléments du catabolisme azoté chez les Myriapodes.* Note (*) de Mme **Monique Hubert** et M. **Pierre Razet**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les Myriapodes étudiés, Diplopodes et Chilopodes, sont dépourvus de la chaîne complète de l'uricolyse; une uricase limitée semble néanmoins présente, *in vitro*, chez quelques espèces. Les tissus et les excreta des Diplopodes contiennent, à la fois, de l'acide urique et de l'ammoniaque, mais l'acide urique prédomine dans les excreta.

Marchal [1], à la suite de divers auteurs, a considéré que l'acide urique, chez les Myriapodes, représente le terme final de tout le métabolisme azoté. Chez de nombreux autres Antennates, Insectes [2], Crustacés [[3], [4]], l'acide urique n'est pas le seul élément terminal azoté; il est accompagné, dans certains cas, par d'autres catabolites formés par la dégradation de l'acide urique ou élaborés par les organismes selon une voie différente. Nous nous sommes demandés s'il pouvait en être de même chez les Myriapodes.

Dans un premier temps, nous avons recherché, chez nos sujets, les enzymes de l'uricolyse : uricase, allantoïnase, allantoïcase, uréase. A cet effet, les animaux venant d'être récoltés sont désséchés sous vide sur chlorure de calcium, et réduits en poudre fine par passage au broyeur de Dangoumeau. Les poudres, ainsi obtenues, sont mises au contact des substrats spécifiques des enzymes à rechercher, dans les conditions expérimentales habituellement considérées comme les plus favorables à l'action de ces enzymes.

Pour rechercher l'uricase, nous avons suivi un protocole déjà employé pour identifier la même enzyme chez les Insectes [5] et les Crustacés [3]. Les poudres de diverses espèces sont mises en présence d'une solution d'urate de lithium dans le tampon borate soude de pH 9,2, à la température de 38°C et pendant 6 h. En fin d'expérience, nous dosons, par spectrophotométrie différentielle, l'urate encore présent et évaluons le pourcentage de destruction. Les résultats, réunis dans le tableau I, montrent la disparition de quantités variables d'acide urique; néanmoins, ces résultats demandent à être interprétés avec une grande prudence, car ils sont obtenus dans des conditions expérimentales très différentes de celles du milieu vivant.

Ensuite, nous avons recherché, chez les mêmes sujets, les deux enzymes suivantes : allantoïnase et allantoïcase, par les méthodes classiques mises au point par Fosse et Brunel [[6], [7]]. Ces enzymes n'ont pu être caractérisées, ni chez les Diplopodes, ni chez les Chilopodes [8].

TABLEAU I.

Espèces étudiées.	Acide urique détruit (%).
1. DIPLOPODES :	
Glomeris marginata Villers	14,5
Glomeris hexasticha Brandt	12,0
Chordeuma proximum Ribaut	20,2
Polydesmus complanatus Linné	7,0
Strongylosoma pallipes Oliv	8,0
Brachyiulus pusillus Leach	2,0
Schizophyllum sabulosum Linné	7,8
Tachypodoiulus albipes C. L. Koch	17,5
Cylindroiulus londinensis C. L. Koch	25,0
Cylindroiulus punctatus Leach	17,5
Graphidostreptus tumuliporus Karsch	22,0
2. CHILOPODES :	
Scutigera coleoptrata Linné	5,1
Lithobius forficatus Linné	4,6
Lithobius melanops Newport	4,1
Scolopendra cingulata Latreille	28,0
Cryptops Savignyi Leach	3,0
Cryptops hortensis Leach	2,0
Geophilus carpophagus Leach	6,1
Haplophilus subterraneus Leach	4,2

Nous avons enfin recherché l'uréase, d'abord de manière qualitative, par mise en évidence, au papier tournesol, de l'ammoniaque libérée. Les résultats obtenus nous ont semblé indiquer la présence de petites quantités d'enzyme. Mais le dosage de cette ammoniaque, soit par la méthode de Yovanovitch, soit par celle de Conway ([9]), a montré que l'action uréasique est très faible, et l'on peut se demander si l'enzyme intervient de façon appréciable dans le métabolisme des sujets considérés : en effet, 25 mg de poudre, mis en présence de 5 ml d'une solution d'urée à M/100 dans le tampon phosphate soude de pH 7,0 pendant 3 h et à 38°C, catalysent respectivement l'hydrolyse de 0,30 % du substrat chez *Cylindroiulus londinensis* C.L.K. et *Schizophyllum sabulosum* L., de 0,70 % chez *Glomeris marginata* Br et de 1,1 % chez *Polydesmus gallicus* Latz.

En second lieu, nous nous sommes proposé de rechercher les catabolites azotés correspondant aux différentes étapes de la chaîne uricolyse : acide urique et uréides glyoxyliques.

L'acide urique est très répandu; nous avons constaté sa présence dans tous les cas où nous avons cherché à le mettre en évidence, soit par chromatographie sur papier, soit par spectrophotométrie différentielle. Il s'observe tant dans l'hémolymphe et les tissus de nos sujets que dans leurs excreta. Selon les espèces, les teneurs des tissus en acide urique sont comprises entre 0,40 et 11,50 % du poids sec.

Quant aux uréides glyoxyliques, nous n'avons jamais pu caractériser, par la méthode habituelle de Schryver-Fosse, aucun d'entre eux, ni l'allantoïne qui est en principe le résultat de la dégradation de l'acide urique par l'uricase, ni l'acide allantoïque.

L'urée a été recherchée, chez quelques espèces, par chromatographie sur papier, selon la technique utilisée à propos des Insectes [5]; elle n'a pu être mise en évidence de façon appréciable.

Par contre, l'ammoniaque semble présente chez tous nos sujets [8]. Des quantités notables en ont été, en particulier, dosées dans l'hémolymphe (2,40 mg N-NH_3 pour 100 ml d'hémolymphe chez *Cylindroiulus londinensis*), dans les tissus et les excreta de certains Diplopodes. Chez trois espèces, nous avons établi le bilan de l'azote rejeté pendant 24 h : nous avons recueilli, avec toutes les précautions nécessaires, des lots d'excreta et nous avons évalué leurs teneurs en azote total à l'appareil de Coleman, leurs teneurs uriques par spectrophotométrie différentielle et leurs teneurs ammoniacales par la méthode de Conway. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II, et exprimés en milligrammes par gramme de poids sec.

TABLEAU II.

	N total.	N urique.	N-NH_3.	N indéterminé.	% $\frac{\text{N urique}}{\text{N total}}$.	% $\frac{\text{N-NH}_3}{\text{N total}}$.
Cylindroiulus londinensis....	13	8,7	2,3	2	70	20
Cylindroiulus punctatus.....	7	3,1	1,5	2,4	44	21
Glomeris marginata.........	14	4,7	5,6	3,7	33	40

L'ensemble de ces résultats montre que les Myriapodes étudiés sont à prédominance uricotélique; la quantité excrétée d'acide urique, au moins chez certaines espèces, est importante et, semble-t-il, ne peut être expliquée uniquement par le catabolisme nucléique. Il est vraisemblable que l'acide urique soit le terme d'une partie du catabolisme protidique. Malgré les résultats positifs obtenus, *in vitro*, nous n'affirmons pas qu'une partie de l'acide urique puisse être dégradée par l'uricase, *in vivo*, selon le schéma classique, l'allantoïne n'ayant pu être caractérisée.

Les Myriapodes se sont avérés aussi ammoniotéliques; une fraction non négligeable de l'azote excrété par les Diplopodes figure sous forme d'ammoniaque. On doit, par suite, considérer que chez ces Antennates, une partie notable du catabolisme des protéines n'aboutit pas à la formation d'acide urique.

Ainsi les Myriapodes, bien qu'animaux terrestres, sont à la fois uricotéliques et ammoniotéliques. On peut se demander si un tel catabolisme n'est pas, du moins en ce qui concerne certains Diplopodes, en relation avec le degré hygrométrique élevé des milieux où ils vivent.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) P. Marchal, *Mém. Soc. Zool., Fr.*, 3, 1890, p. 31-87.
(2) P. Razet, *Ann. Biol.*, 1965 (sous presse).
(3) R. Boulesteix, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3090 et 260, 1965, p. 1767.
(4) E. I. B. Dresel et V. Moyle, *J. Exp. Biol.*, 27, 1950, p. 210-225.
(5) P. Razet, *Recherches sur l'uricolyse chez les Insectes* (*Thèse*, Rennes, 1961).
(6) A. Brunel, *Traité pratique de Chimie végétale*, Georges Frère, Tourcoing, 1948.
(7) A. Brunel, *Le métabolisme de l'azote purique chez les Champignons* (*Thèse*, Paris, 1936).
(8) M. Hubert-Guergady, *XIIth International Congress of Entomology*, London, 1964; *Proceedings*, 1965, p. 219.
(9) E. J. Conway, *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*, Crosby Lockwood, London, 1962.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Mécanisme de l'euryhalinité. Étude comparée du Flet (euryhalin) et du Serran (sténohalin) au cours du transfert en eau douce.* Note (*) de MM. **René Motais**, **Federico Garcia Romeu** et **Jean Maetz** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

Au cours du transfert d'eau de mer en eau douce on observe chez le Flet, poisson euryhalin, une réduction instantanée de l'ordre de 85 % du flux sortant de sodium et de chlore qui est due à la diminution de la concentration de ces électrolytes dans le milieu extérieur. Cette régulation automatique, localisée dans la branchie, est complétée par une régulation différée. Le Serran, sténohalin marin, ne possède aucune de ces régulations.

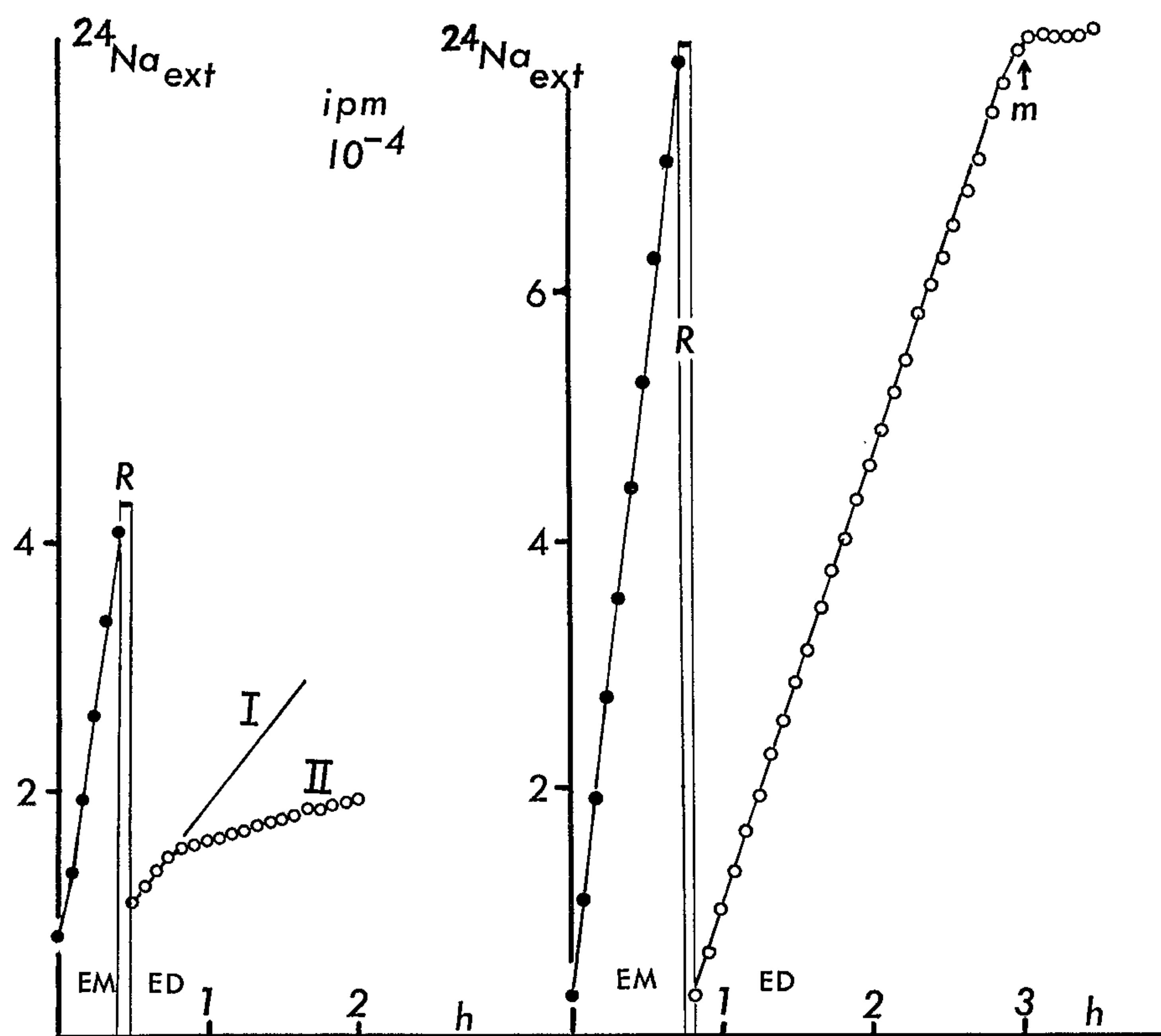
Chez certains Téléostéens capables de s'adapter à des milieux de salinité variée, l'euryhalinité est caractérisée par une relative constance de la pression osmotique du milieu intérieur grâce au rôle osmorégulateur de la branchie. Chez d'autres, la pression osmotique varie dans de larges limites et il semblerait, d'après les observations de Henschel, que leur résistance aux changements de salinité soit liée à une euryhalinité cellulaire (Arvy, Fontaine et Gabe) [2]. La présente étude concerne les mécanismes branchiaux de l'osmorégulation.

Des *Platichthys flesus* (70 à 570 g) et des *Serranus scriba* (30 à 80 g) ont été soumis à un transfert brusque d'eau de mer (concentration du sodium : 550 méquiv/l en moyenne) en eau douce (0,5 méquiv). Alors que les serrans meurent dans un délai maximal de 3 h, les flets résistent au transfert. L'analyse comparée de l'évolution de la concentration des électrolytes plasmatiques (*voir* tableau) fait apparaître une diminution des taux de sodium et de chlore à peine significative chez les flets (de l'ordre de 2 % par heure) contre une chute de l'ordre de 10 % par heure chez les serrans.

Les augmentations relatives du poids corporel observées après le transfert provoquées par une pénétration d'eau par osmose ne peuvent expliquer que très partiellement les diminutions de la natrémie et de la chlorémie. Seule l'étude du déséquilibre de la balance minérale résultant du transfert en eau douce peut en rendre compte. Le flux entrant, qui dépend de la concentration du sodium externe, devient quasi nul dans ce milieu chez le Flet comme chez le Serran. Le flux sortant, par contre, évolue différemment chez les deux espèces, comme vont le montrer les observations suivantes.

La technique utilisée pour la mesure du flux sortant consiste à suivre en fonction du temps dans le milieu externe l'apparition d'un traceur, ^{24}Na ou ^{36}Cl, introduit par injection dans la cavité intrapéritonéale. Les poissons sont placés dans un volume connu d'eau de mer dans un aquarium en circuit fermé. Ce circuit comporte un compteur β ou γ à circulation liquide et un régulateur de température (15 à 18°C). Après 30 à 60 mn

d'enregistrement de la radioactivité externe, on remplace brusquement l'eau de mer par un volume égal d'eau douce. On compare les vitesses d'apparition du traceur avant et après le rinçage. La figure illustre les résultats d'une expérience concernant le flux sortant de ^{24}Na. Chez le Serran, l'apparition du radiosodium suit une fonction linéaire en eau de mer comme en eau douce; le changement de pente après le rinçage reflète une réduction du flux sortant radioactif de l'ordre de 60 %. Chez le Flet, d'une manière analogue le passage en eau douce produit une réduction du flux sortant de ^{24}Na de l'ordre de 85 %. Mais environ 20 à 30 mn après le transfert, on observe un second changement de pente et la diminution atteint alors 96 à 98 %. Une étude théorique montre que ces change-



Évolution du flux sortant radioactif de sodium chez le Flet (*à gauche*) et chez le Serran (*à droite*) au cours du transfert d'eau de mer en eau douce (E. D.).

En abscisses : le temps en heures;

En ordonnées : la radioactivité du milieu externe en i. p. m.

Chez le Flet après passage en E. D. on note une diminution instantanée du flux sortant de sodium de 85 % suivie, après 20 mn en E. D., d'une seconde diminution (régulation différée). Elles correspondent aux pentes I et II.

Chez le Serran : le changement de pente reflète une réduction de 60 % du flux sortant de sodium. On n'observe pas de régulation différée.

m indique la mort du poisson environ 2 h après le transfert;

R indique le rinçage de l'aquarium, du poisson et du circuit fermé (durée maximale : 5 mn).

ments de pente reflètent approximativement les diminutions des flux sortants réels. Celles-ci atteignent 56 % ± 3,6 (cinq expériences) pour le sodium et 50 % pour le chlore (une expérience) chez le Serran. Pour le Flet, la réduction immédiate du flux sortant est de 84 % ± 2,0 (six expériences) pour le sodium et de 84 % ± 3,0 pour le chlore (quatre expériences). Des expériences indépendantes sur des animaux adaptés à l'eau douce ([3]) ont montré que la réduction différée réduit le flux sortant à 99 % de la valeur observée en eau de mer. La déminéralisation très rapide du Serran comparativement au Flet se trouve expliquée si l'on considère que les échanges de chlore et de sodium atteignent en eau de mer 25 à 50 % de la masse des électrolytes échangeables à l'heure [Motais et Maetz ([4]), Maetz ([5])].

Des expériences de contrôle ont été réalisées pour déterminer lequel des deux paramètres : diminution de la concentration des électrolytes externes ou diminution de la pression osmotique externe, est à l'origine des variations du flux sortant et aussi pour éliminer l'effet pathologique probable de l'abaissement de la pression osmotique sur l'épithélium branchial du Serran. Dans ces expériences, les transferts ont été réalisés dans de l'eau douce rendue isotonique à l'eau de mer par addition de mannitol (18 g pour 100 ml). Pour le Flet, les flux sortants de sodium et de chlore sont réduits de 84 % ± 2,2 (cinq expériences) et de 85 % ± 2,5 (quatre expériences) respectivement, valeurs identiques à celles observées après transfert en eau douce. Chez cette espèce, le paramètre variation de la concentration du Na^+ et Cl^- externes entre donc seul en ligne de compte. Il n'en est pas de même pour le Serran où l'on observe que le flux sortant de sodium reste inchangé lors du transfert en eau douce additionnée de mannitol (réduction de 4 % ± 3,0 (cinq expériences). Chez cette espèce, les pertes de sodium sont donc encore plus élevées dans le milieu isosmotique à l'eau de mer qu'en eau douce.

Au cours du passage eau de mer-eau douce, il intervient dans la branchie du Flet et non dans celle du Serran un mécanisme qui permet une réduction quasi instantanée du flux sortant de sodium et de chlore liée à la diminution de la concentration externe de ces électrolytes. Cette régulation automatique est complétée par une régulation différée lente qui intervient environ 30 mn après le transfert. Une étude comparative préliminaire du comportement d'un certain nombre de Téléostéens euryhalins et sténohalins a montré que l'Anguille est comparable au Flet (existence d'une régulation instantanée et d'une régulation différée) et que l'Uranoscope est semblable au Serran (régulation instantanée peu importante liée à la variation de la pression osmotique du milieu externe). Chez d'autres poissons sténohalins, la réduction du flux sortant dépend aussi bien de la diminution de la concentration du sodium externe que de celle de la pression osmotique. Mais en aucun cas, une régulation différée n'a été observée. Chez *Fundulus heteroclitus* ([6]), poisson euryhalin, la régulation instantanée est peu importante

(réduction de l'ordre de 40 % en moyenne), mais une régulation différée existe, très efficace. Chez ce poisson, le plasma subit d'importantes variations de la concentration du sodium ou du chlore avant que l'imperméabilisation de la branchie ne soit réalisée. S'il convient donc d'opposer les poissons euryhalins « osmorégulateurs » aux « osmoconformes » ([7]), c'est la présence ou l'absence d'un mécanisme branchial d'imperméabilisation du type instantané qui en serait la cause.

Concentration plasmatique du Na^+ *et du* Cl^- (en méquiv/l ± E. S. de la moyenne), *chez le Flet et le Serran en eau de mer et après un séjour de 3 h en eau douce.*
(Nombre de mesures entre parenthèses.)

	Flet.		Serran.	
	Na	Cl.	Na.	Cl.
Eau de mer....	168 ± 1,5 (31)	156 ± 3,2 (19)	189 ± 6,5 (18)	159 ± 3,9 (18)
Eau douce.....	162 ± 1,4 (10)	148 ± 2,7 (10)	136 ± 7,5 (9)	109 ± 7,3 (9)

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) Federico Garcia Romeu a été un boursier du Conseil National de la Recherche scientifique et technique de l'Argentine pendant les années 1963 et 1964.

Collaboration technique de R. Tanguy.

([2]) L. Arvy, M. Fontaine et M. Gabe, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 1031-1085.

([3]) R. Motais, F. Garcia Romeu et J. Maetz, en préparation.

([4]) R. Motais et J. Maetz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 532.

([5]) J. Maetz, *B. I. S. T.*, 86, 1964, p. 11-70.

([6]) Observations inédites obtenues en collaboration avec W. H. Sawyer. Les *Fundulus* ont été expédiés à Villefranche grâce au Docteur G. Pickford et grâce à l'Aquarium de New-York.

([7]) Termes synonymes de « homéosmotiques » et « poïkilosmotiques » selon C. L. Prosser, in *Comparative Animal Physiology*, Saunders, 2e édition, 1962.

(*Groupe de Biologie marine du Département de Biologie, Commissariat à l'Énergie atomique, Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution cytologique ultrastructurale de l'hypophyse du Canard en culture organotypique. Élaboration autonome de prolactine par les explants.* Note (*) de Mmes **Andrée Tixier-Vidal** et **Danielle Gourdji**, présentée par M. Robert Courrier.

L'évolution cytologique de la préhypophyse du Canard en culture organotypique est étudiée en fonction de la nature du milieu. Dans certaines conditions (méthode de Pasteels), l'étude ultrastructurale et les dosages des milieux de culture sur le jabot de Pigeon démontrent la production autonome de prolactine par les explants.

Les mécanismes contrôlant la sécrétion de la prolactine par l'hypophyse chez les Oiseaux ont été beaucoup moins étudiés que chez les Mammifères. Nous appuyant sur les données de la cytologie hypophysaire, nous avons montré antérieurement chez le Canard mâle que : 1° les cellules érythrosinophiles à prolactine sont stimulées par la lumière permanente (1) de même qu'est accrue la teneur en prolactine de l'hypophyse appréciée par implantation au jabot de Pigeon (2); 2° la section des veines portes hypothalamo-hypophysaires entraîne une atrophie des cellules à prolactine et empêche leur stimulation par la lumière (3); 3° l'autogreffe hypophysaire est caractérisée par la prédominance de deux types cellulaires dont l'un, la cellule à prolactine, présente une activité excrétrice intense (4). Ces résultats rentrent difficilement dans le cadre d'une hypothèse simple relative au mécanisme du contrôle hypothalamique de la prolactine hypophysaire. Étant donnée l'importance des résultats acquis dans ce domaine chez les Mammifères grâce à la méthode de culture organotypique de l'hypophyse [(5), (6)], il nous a paru important d'appliquer cette autre méthode de déconnexion hypothalamo-hypophysaire à l'hypophyse du Canard.

Selon Meites et coll. (5), puis Nicoll (7), l'hypophyse du Pigeon cultivée *in vitro* pendant 4 à 8 jours élabore de la prolactine mais en quantité nettement inférieure à l'hypophyse du Rat et décroissante en fonction du temps (la production est nulle après 8 jours de culture). Selon ces auteurs, il n'y aurait pas de synthèse de prolactine *in vitro*.

Matériel et méthodes. — Au total 11 antéhypophyses (AH) de Canard (poids moyen d'une AH : 10 mg) ont été mises en culture. Les milieux élaborés par quatre d'entre elles ont été recueillis en vue du dosage de la prolactine.

Technique de culture. — Deux techniques différentes ont été mises en œuvre parallèlement sur les sept premières hypophyses cultivées : 1° la culture sur milieu gélosé selon la technique de Wolff et Haffen (8); 2° la technique de culture en goutte pendante adaptée par Pasteels [(12), (6)] à l'hypophyse du Rat. Dans le premier cas, les explants sont plus volumineux (2 à 3 mm^3) et le milieu nutritif est à base de jus embryonnaire

mélangé, soit à du milieu de Tyrode (a. a.), soit à du sérum de Cheval Difco (5 parts pour une part de jus) (durée maximale de culture : 6 jours). Dans le second cas les explants sont très petits ($\leq 1/2$ mm^3) et le milieu de culture est, ou bien synthétique (milieu 199), ou bien « naturel » [2 ml de sérum de Cheval Difco, ou de sérum de Canard (provenant d'un seul pool préparé et conservé au laboratoire), 1 ml de jus d'embryon de Poulet de 7 jours, 5 ml de milieu de Tyrode, 50 U de pénicilline G Spécia] (durée maximale de culture : 14 jours).

Technique cytologique. — L'étude est faite, soit en microscopie optique (fixation au Bouin Hollande-sublimé; coloration : tétrachrome de Herlant et bleu alcian PAS-orange G), soit en microscopie électronique (fixation : glutaraldéhyde à 4 %; acide osmique, araldite, acétate d'uranyle).

Dosage de la prolactine. — Les dosages de prolactine ont été effectués sur les milieux recueillis à partir d'hypophyses cultivées selon la technique de Pasteels.

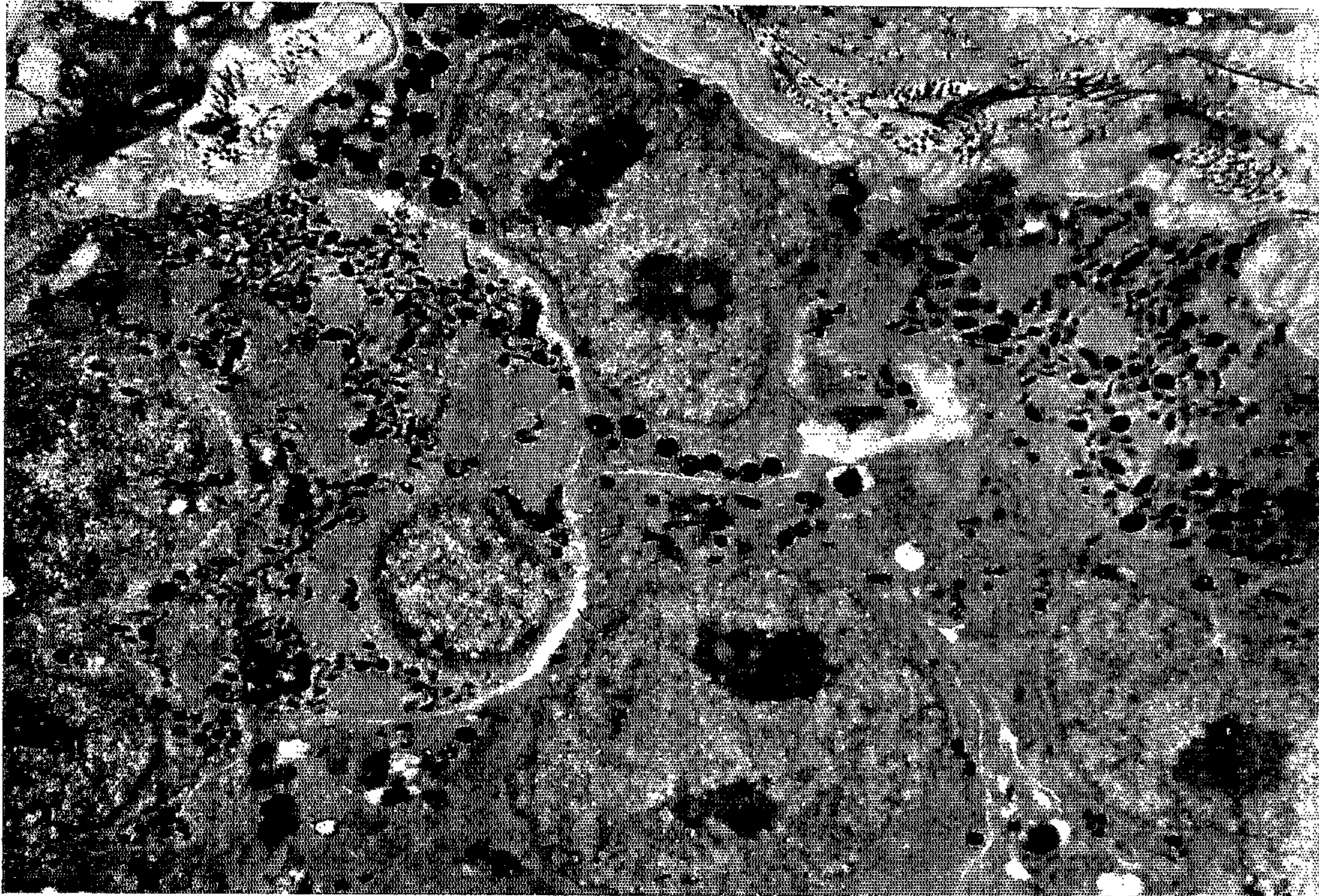
Nous avons utilisé la microméthode de Lyons et Page selon la technique décrite par Pasteels [(12), (6)], sur des pigeons de race commune casualisés. Un dosage préliminaire portant sur la moitié du milieu recueilli après 3 jours de culture d'une demi-AH, nous a décidés à réunir pour les quatre AH la totalité des milieux recueillis à chaque repiquage effectué tous les 2 ou 3 jours. Ils ont été répartis en deux lots : milieu A correspondant aux 7 ± 1 premiers jours de culture et milieu B, aux 6 ± 1 jours suivants. Chaque lot lyophilisé a été redissous dans 2,4 ml de milieu de Tyrode. Les mêmes opérations ont été effectuées sur un volume identique de milieu de culture vierge (C). L'injection à la même population de pigeons de trois solutions de prolactine NIH-PS 5 (17 U. I./mg) titrant respectivement 5, 1 et 0,5 µg pour 0,3 ml de milieu de Tyrode, nous permet de situer la réponse à l'injection des différents milieux. N'ayant administré qu'une concentration de chaque solution inconnue, il ne nous paraît pas licite d'exprimer les résultats en milligrammes de prolactine.

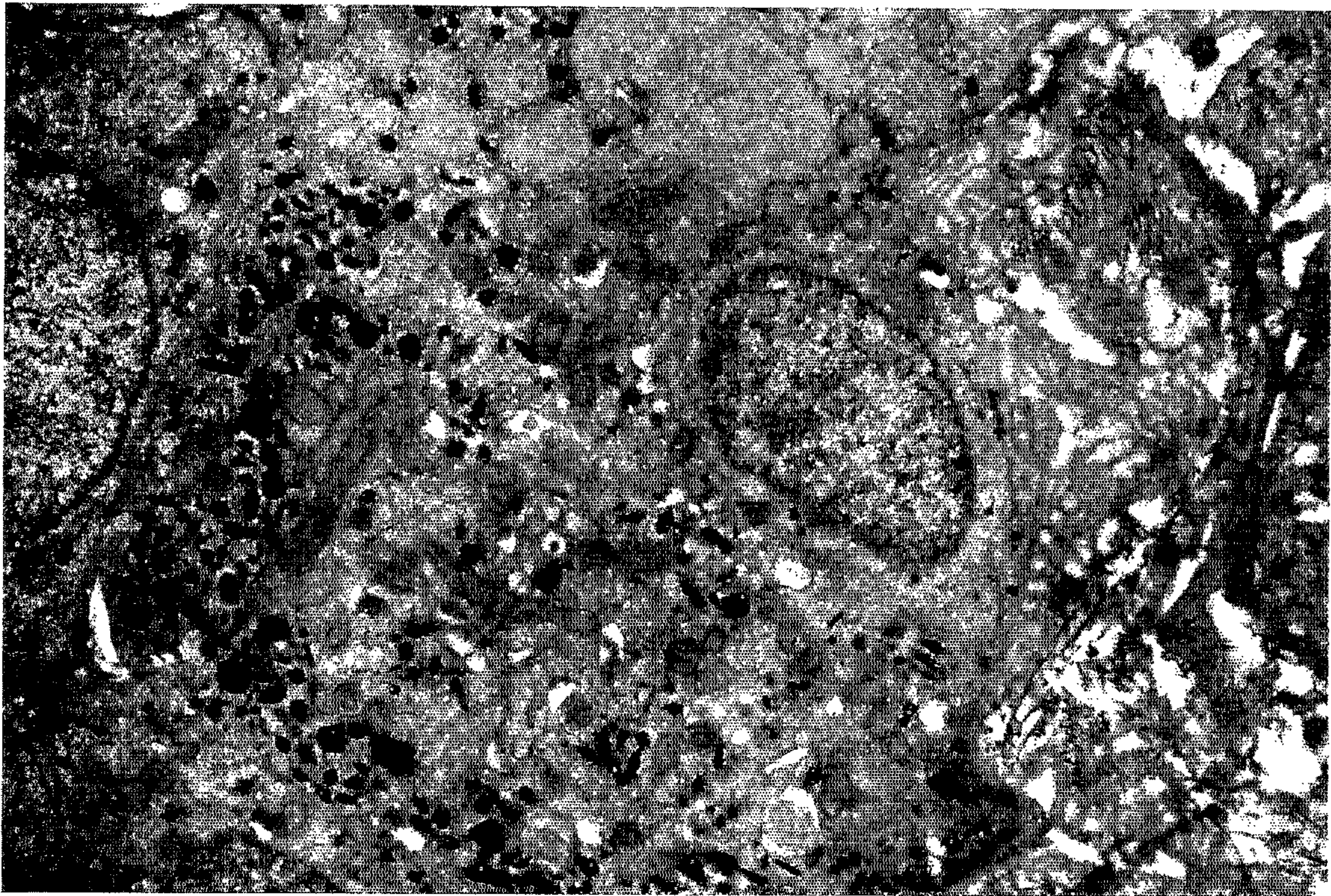
Résultats. — Quelle que soit la méthode employée, les explants évoluent en culture organotypique. Par contre, l'évolution des sept types cellulaires déjà identifiés dans l'hypophyse *in situ* varie en fonction de la nature du milieu. La culture sur milieu gélosé, comme la culture en goutte pendante dans le milieu 199, déterminent après 6 à 7 jours une

Explication des Planches.

Fig. 1. — Fragment de lobe caudal d'hypophyse de Canard cultivé en goutte pendante (milieu naturel), pendant 13 jours. Deux cellules à prolactine (grains polymorphes, sacs ergastoplasmiques dilatés); entre elles une cellule γ à LH (grains sphériques denses (G × 10 500).

Fig. 2. — Fragment cultivé pendant 7 jours. Détail d'une cellule à prolactine. Développement de l'appareil de Golgi. Répartition des grains à la périphérie de la cellule (G × 10 500).


1


2

égale condensation de tous les types cellulaires conduisant à la dédifférenciation. Au contraire, la culture en goutte pendante, en milieu naturel, entraîne déjà après 7 jours une préservation sélective de deux types cellulaires : 1° la cellule érythrosinophile η, de beaucoup numériquement la plus abondante, dont le volume et la chromophilie varient mais dont l'hypertrophie est fréquente; 2° la cellule γ, très chromophile et qui se rencontre exclusivement dans les explants provenant de la région caudale de l'AH. Les autres types cellulaires sont nécrosés, sauf les cellules thyréotropes qui persistent un certain temps et se vacuolisent avant de disparaître.

L'étude ultrastructurale a porté sur des explants de cette dernière catégorie. Le type cellulaire prédominant se caractérise par le polymorphisme de ses granulations; il correspond à la cellule érythrosinophile. Il présente tous les signes d'une synthèse et d'une excrétion intenses (dilatation des lacunes ergastoplasmiques; développement de l'appareil de Golgi et concentration des granulations à la périphérie de la cellule).

Un second type cellulaire plus rare se rencontre dans les explants d'origine caudale; ses grains sphériques denses et ses lacunes ergastoplasmiques linéaires sont bien ceux des cellules γ à LH déjà identifiées *in situ* [(10), (11)]. Son activité excrétrice semble réduite.

Les résultats des dosages de prolactine sont résumés dans le tableau suivant :

Solution dosée.	Nombre de points.	Diamètre de la zone réactive en millimètres ± erreur type.	
Milieu A (0-7 jours)	7	35,1 ± 1,85	Différence non significative
» B (7-13 jours)	7	34,8 ± 1,30	
» C	6	Pas de réponse	
5 μg prolactine/0,3 ml	12	37,2 ± 1,09	
1 » » »	7	31,8 ± 0,40	
0,5 » » »	12	23,2 ± 1,23	

Le contrôle histologique révèle que la réponse du jabot à l'injection de milieu de culture est bien de type prolactine. Le milieu vierge ne provoque qu'une légère inflammation de la sous-muqueuse qui s'élimine au cours de la dissection.

Discussion. — Nos dosages permettent d'affirmer : 1° que la prolactine est présente dans le milieu de culture; 2° que la quantité de prolactine excrétée ne diminue pas en fonction du temps mais reste constante au moins pendant la seconde semaine de culture. Par ailleurs, l'étude ultrastructurale démontre clairement que le type cellulaire prédominant dans les explants présente les signes cytologiques évidents d'une intense activité de synthèse. Dans certaines conditions de culture, il y a donc bien une activité autonome des cellules à prolactine.

Par rapport à nos résultats antérieurs sur les effets cytologiques de la déconnexion hypothalamo-hypophysaire chez le Canard, les résultats obtenus avec la technique de Pasteels sont comparables à ceux de l'auto-

greffe hypophysaire sous la capsule rénale (sélection préférentielle de deux types cellulaires : cellules à prolactine et cellules à LH). Au contraire, les autres méthodes de culture sont dépourvues d'effet sélectif sur les cellules à prolactine, de manière analogue à la section des veines portes. Il semble donc, qu'indépendamment du contrôle hypothalamique, des facteurs de nutrition jouent un rôle important dans la mise en évidence de la capacité d'autonomie des cellules à prolactine d'une part et des cellules γ à LH d'autre part.

Nos résultats sont en contradiction avec ceux de Meites et de Nicoll [(5), (7)] selon lesquels il n'y aurait pas de synthèse de prolactine *in vitro* par l'hypophyse du Pigeon. Notons cependant que ces auteurs cultivent des explants plus volumineux, sur milieu 199 et pour une durée plus courte. Nos résultats cytologiques avec le même milieu indiquent bien qu'il n'y a pas dans ces conditions de stimulation des cellules à prolactine, mais une dédifférenciation progressive des types cellulaires. Par ailleurs, la confrontation de nos résultats numériques avec ceux obtenus par Pasteels chez le Rat dans des conditions de culture et de dosage analogues, incline à penser que l'élaboration autonome de prolactine par l'hypophyse du Canard est quantitativement bien plus faible.

Nous nous sommes donc placées dans des conditions expérimentales permettant de révéler l'autonomie de la fonction prolactinique chez un oiseau.

Ceci n'exclut nullement la possibilité d'un contrôle hypothalamique stimulant de cette fonction, tel que nous l'avons suggéré antérieurement (3) et comme Kragt et Meites viennent de le démontrer récemment chez le Pigeon (11).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 37-43.
(2) I. Assenmacher, A. Tixier-Vidal et J. Boissin, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1555-1559.
(3) I. Assenmacher et A. Tixier-Vidal, *Arch. Anat. microsc. morphol. exper.*, 53, 1964, p. 83-108.
(4) A. Tixier-Vidal, I. Assenmacher et J. D. Bayle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 310-312.
(5) J. Meites, C. S. Nicoll et P. K. Talwalker, *Advances in Neuroendocrinology*, University of Illinois Press, Urbana, 1963, p. 238-277.
(6) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439-553.
(7) C. S. Nicoll, *J. exptl. Zool.*, 158, 1965, p. 203-210.
(8) É. Wolff et K. Haffen, *Texas Report on Biol. and Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(9) A. Tixier-Vidal, M. Herlant et J. Benoit, *Arch. Biol.*, 73, 1962, p. 317-368.
(10) A. Tixier-Vidal, *Arch. Anat. microsc. morphol. exper.*, 1965 (sous presse).
(11) C. L. Kragt et J. Meites, *Endocrinol.*, 76, 1965, p. 1169-1176.
(12) Le Docteur J. L. Pasteels nous a donné toutes les indications pour effectuer les cultures, et nous a enseigné la technique et les méthodes d'interprétation du dosage de la prolactine.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Extraction d'une substance œstrogène (test d'Allen et Doisy positif) de milieux sur lesquels les gonades d'embryons de Poulet femelles de 7 jours furent cultivées pendant* 24 h. Note (*) de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'activité œstrogène d'extraits de milieux sur lesquels les gonades d'embryons de Poulet femelles de 7 jours furent cultivées pendant 24 h est due à l'hormone qu'elles sécrètent.

En 1935 déjà, Ét. Wolff et A. Ginglinger (1) émirent l'hypothèse que les gonades embryonnaires sécréteraient les mêmes hormones stéroïdes que les gonades de l'Oiseau adulte. En 1957 et 1958, L. Gallien et M.-Th. Le Foulgoc [(2), (3)] obtinrent un test d'Allen et Doisy positif avec un extrait de 76 ovaires gauches d'embryons de Poulet à l'éclosion et, appliquant les méthodes de fluorimétrie, colorimétrie et chromatographie, purent mettre des stéroïdes œstrogènes en évidence dans des extraits d'ovaires gauches d'embryons de Poulet de 10 jours ou plus, mais non de moins de 10 jours. Tour à tour, G. Chieffi, H. Manelli, V. Botte et L. Mastrolia (4) et R. Narbaitz et L. Kolodny (5) viennent de déceler histochimiquement une activité stéroïdo-3β-ol-déshydrogénasique dans l'ovaire gauche de l'embryon de Poulet de 8 jours ou plus. Dès le stade de 8 jours, la synthèse de stéroïdes œstrogènes est donc plausible et l'on pouvait essayer de voir si l'extrait d'ovaires de ce stade était doué d'activité œstrogène. (Rappelons qu'en liaison avec la Δ^4-Δ^5-isomérase la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase catalyse la transformation de la prégnénolone en progestérone. D'autres enzymes aident ensuite à la transformation de la progestérone en œstrogènes.) L'hormone sécrétée par les gonades femelles diffusant dans le milieu sur lequel on les cultive (6), il m'a paru préférable de l'en extraire plutôt que des gonades elles-mêmes.

Méthode. — Les deux gonades d'embryons de Poulet femelles de 7 jours furent cultivées *in vitro* pendant 24 h selon la technique d'Ét. Wolff et K. Haffen (7), après quoi elles furent ôtées des milieux et ceux-ci soumis à une hydrolyse acide suivie d'une extraction éthérée. Après un triple lavage de la phase éthérée avec une solution saturée de Na_2CO_3, une solution saturée de $NaHCO_3$ et de l'eau distillée, tel que le préconise J. B. Brown (8), l'éther fut évaporé au bain-marie et l'extrait sec dissous dans 0,08 ml d'un mélange à parties égales de glycérol et d'eau. Je préparai aussi des extraits de milieux témoins ayant porté des testicules, des fragments de mésonéphros, de foie ou de cœur ou n'ayant porté de fragments d'organes d'aucune sorte (milieux témoins nus).

Le test d'Allen et Doisy fut pratiqué en tenant compte des recommandations de C. W. Emmens (9). En particulier, à cause de la très grande

sensibilité qu'il confère au test (seuil d'action de l'œstradiol autour de $0{,}5.10^{-3}$ µg), le mode d'administration par voie intravaginale fut choisi de préférence à celui par voie sous-cutanée. Les 0,08 ml d'extrait furent injectés à raison de 4 fois 0,02 ml en l'espace de 32 h dans le vagin d'une Souris adulte castrée. Deux frottis vaginaux furent faits respectivement 16 et 24 h après l'administration de la dernière fraction de l'extrait. Les frottis qui peuvent s'observer tombent dans l'une ou l'autre des quatre catégories définies comme suit :

++ cellules kératinisées anucléées ou mélange de cellules kératinisées anucléées et de cellules épithéliales nucléées; pas de leucocytes;

++— cellules kératinisées anucléées et cellules épithéliales nucléées; quelques rares leucocytes;

+—— cellules kératinisées anucléées, cellules épithéliales nucléées, assez nombreux leucocytes;

—— très nombreux leucocytes et quelques cellules épithéliales nucléées.

Les frottis +—— indiquent que la muqueuse vaginale a réagi, mais très incomplètement : à l'exemple de L. C. Kahnt et E. A. Doisy [10], pour une sûreté absolue dans l'interprétation des résultats, ils seront réunis avec les frottis —— en une seule classe de frottis —, qu'on opposera aux frottis +, formés par la réunion des frottis ++ et ++—. Les Souris recevaient 1 µg de benzoate d'œstradiol en solution huileuse toutes les six semaines pour entretenir la sensibilité de leur muqueuse vaginale. Les essais avec une même Souris étaient espacés de 15 jours.

Résultats. — 1. *Essais préliminaires.* — 24 Souris reçurent 0,08 ml de solution aqueuse de glycérol à 50 % chacune. Toutes donnèrent des frottis ——. Préconisé par O. Mühlbock [11], le glycérol à 50 % ne semble donc pas provoquer par lui-même de réaction de kératinisation de l'épithélium vaginal.

31 Souris reçurent chacune entre 1 et 0,004 µg de dipropionate d'œstradiol en dissolution dans le mélange à parties égales de glycérol et d'eau. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Tableau I.

	Dose administrée (µg).					
	1.	0,5.	0,33.	0,25.	0,05.	0,004.
Nombre de Souris traitées	5	2	12	7	2	2
Frottis	5 ++	1 ++	7 ++	4 ++		
		1 ++—	4 ++—	3 ++—	1 ++—	
			1 +——			2 +——
					1 ——	

On voit que la dose la plus faible administrée, 0,004 µg de dipropionate d'œstradiol, est encore active. J'ai déjà signalé que, selon O. Mühlbock [11], le seuil d'action de l'œstradiol se situait autour de $0{,}5.10^{-3}$ µg.

TABLEAU II.

Milieux témoins.

		2 milieux nus incubés pendant	24 h	— —
		2 » » »	»	— —
		6 » » »	»	— —
156 fragments mésonéphros	7 jours/	8 milieux pendant	24 h	— —
		7 milieux nus incubés pendant	24 h	— —
		8 » » »	»	— —
113 paires testicules	7 jours/	8 milieux pendant	24 h	— —
		9 milieux nus incubés pendant	24 h	— —
		10 » » »	»	— —
256 fragments mésonéphros	7 jours/	10 milieux pendant	24 h	— —
128 paires testicules	7 jours/	11 » »	»	— —
53 » »	9-10 jours/	10 » »	40 h	— —
131 paires testicules	7 jours/	10 milieux pendant	24 h	— —
300 fragments mésonéphros	9 jours/	10 » »	»	— —
300 » cœur	» /	10 » »	28 h	— —
300 » »	» /	10 » »	41 h	— —
300 » foie	» /	10 » »	24 h	— —
300 » »	» /	10 » »	28 h	— —
300 » »	» /	10 » »	46 h	— —
300 » »	» /	10 » »	46 h	— —
		11 milieux nus incubés pendant	24 h	— —
		12 » »	3 j	— —
		12 » »	7 j	— —

23 milieux témoins : 23 — —

Milieux + gonades ♀ incubés pendant 24 h.

22 paires gon. ♀/	2 milieux	— —
24 » »	2 »	— —
70 » »	6 »	+ + —
78 » »	8 »	+ +
91 » »	7 »	+ + —
103 » »	8 »	+ +
117 » »	8 »	— —
117 » »	8 »	+ — —
119 » »	8 »	+ — —
128 » »	10 »	+ + —
128 » »	11 »	+ +
130 » »	10 »	+ +

12 milieux + gon. ♀ :

3 — — } 5 —
2 + — — }

3 + + — } 7 +
4 + + }

	+	—	
Milieux témoins	0	23	23
Milieux + gon. ♀	7	5	12
	7	28	35

$$p = \frac{23!\,12!\,7!\,28!}{0!\,23!\,7!\,5!\,35!} = 0{,}000\,12$$

$$2p = 0{,}024\ \%$$

Dans quatre expériences, 1 µg de dipropionate d'œstradiol en solution alcoolique fut ajouté à 85 ml d'eau distillée et le tout traité de la manière ci-dessus décrite. Quatre Souris reçurent chacune un extrait : 3 donnèrent un frottis + +, la 4e, un frottis + — —.

2. *Applications vaginales d'extraits de milieux de culture.* — Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.

Les 23 extraits de milieux témoins donnèrent tous des frottis négatifs. Sur les 12 extraits de milieux ayant porté des gonades femelles, 7 donnèrent des frottis positifs et 5, des frottis négatifs.

Discussion et conclusion. — Le calcul des probabilités nous indique que la différence entre les deux proportions observées, 0/23 et 7/12 est telle qu'on peut admettre une influence des gonades femelles (degré de signification $2p = 0{,}024$ %). Il est donc quasi certain que l'activité œstrogène des extraits de milieux ayant porté des gonades femelles n'est pas due à une substance qui se trouverait indistinctement dans tous les milieux avant l'incubation ou y apparaîtrait au cours de l'incubation, mais à l'hormone sécrétée par les gonades femelles. Nous pouvons donc conclure que les gonades de l'embryon de Poulet femelle sécrètent une hormone œstrogène au plus tard à la fin du 8e jour. Il s'agit maintenant de déterminer la nature chimique exacte de cette hormone.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Ét. Wolff et A. Ginglinger, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 20, 1935, p. 219.
(2) L. Gallien et M.-Th. Le Foulgoc, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1088.
(3) L. Gallien et M.-Th. Le Foulgoc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1776.
(4) G. Chieffi, H. Manelli, V. Botte et L. Mastrolia, *Acta Embr. Morph. exp.*, 7, 1964, p. 89.
(5) R. Narbaitz et L. Kolodny, *Zeitschr. Zellf.*, 63, 1964, p. 612.
(6) J. P. Weniger, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1512; *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 893; *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 51, 1962, p. 325.
(7) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381; *Texas Reports Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
(8) J. B. Brown, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 185.
(9) C. W. Emmens. *in* R. I. Dorfman, *Methods in Hormone Research*, 2, 1962, p. 59.
(10) L. C. Kahnt et E. A. Doisy, *Endocrin.*, 12, 1928, p. 760.
(11) O. Mühlbock, *Acta brevia Neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol.*, 10, 1940, p. 42.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du mécanisme de l'action hypocalcémiante de la thyrocalcitonine.* Note (*) de M. **Gérard Milhaud**, Mlle **Anne-Marie Perault** et M. **Mohsen S. Moukhtar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude cinétique de l'effet hypocalcémiant de la thyrocalcitonine permet de conclure à la suppression du catabolisme osseux. La thyrocalcitonine agirait ainsi au niveau de l'os en antagoniste de la parathormone.

Nous nous sommes proposé de déterminer par quels processus la thyrocalcitonine provoque l'hypocalcémie chez le Rat. L'hypocalcémie est plus importante chez l'animal à jeun [(1), (2)]; nous nous sommes placés dans ces conditions qui suppriment l'interférence de l'absorption du calcium au cours de la digestion. Théoriquement le facteur hypocalcémiant pourrait agir :

— en accélérant un ou plusieurs processus de départ du calcium hors du fonds commun calcique, tels que l'anabolisme osseux, v_{o+}, la calciurie, v_u et l'excrétion de calcium endogène fécal, v_f;

— en ralentissant un processus d'entrée du calcium dans le fonds commun, qui ne peut être que le catabolisme osseux, v_{o-}, chez des animaux à jeun;

— en associant les deux mécanismes précédents.

Il est possible de choisir entre ces hypothèses :

1° en déterminant à l'aide de calcium 45 les masses des quatre compartiments constituant le fonds commun calcique, les vitesses d'échange de ces compartiments entre eux et la vitesse totale de sortie du calcium hors du fonds commun, v_T;

2° en injectant de la thyrocalcitonine lorsque la distribution du calcium 45 est pratiquement homogène dans les compartiments et en interprétant les variations de la radioactivité et de la teneur en calcium du sérum en fonction du temps.

Matériel et techniques. — La thyrocalcitonine de porc est préparée selon (3); 30 Unités injectées par voie sous-cutanée suffisent à produire l'effet maximal. On utilise des rats mâles Wistar CF âgés de 2 mois et pesant de 130 à 160 g, à jeun depuis 16 h. La calcémie est dosée au spectrophotomètre à flamme Eppendorf et la radioactivité du calcium 45 est mesurée au compteur à bas bruit de fond Nuclear. Le volume plasmatique est déterminé à l'aide de sérumalbumine de Rat marquée à l'iode 125 et le volume sanguin, à l'aide d'hématies marquées au chrome 51; la radioactivité est mesurée dans un compteur-puits avec un spectromètre à scintillation Saip.

Résultats. — 1° *Mesure des masses des compartiments du fonds commun calcique, des vitesses d'échange entre ces compartiments et de la vitesse de sortie hors du fonds commun chez le Rat.* — Si l'on applique au Rat la méthode

d'analyse du métabolisme du calcium utilisée chez l'Homme [(4), (5)] en échelonnant chez trois animaux les prises de sang entre 1,5 mn et 48 h après l'injection de calcium 45, la décroissance de la radioactivité spécifique du calcium sérique R_s est exprimable par la relation :

$$(1) \qquad R_s = 895{,}14\, e^{-81{,}50\, t} + 72{,}50\, e^{-3{,}31\, t} + 28{,}20\, e^{-0{,}27\, t} + 4{,}16\, e^{-0{,}028\, t},$$

où t est le temps exprimé en heures et la radioactivité spécifique initiale est ramenée à 1000. La masse du calcium sérique M est de 0,8 mg. A partir de la relation (1) on calcule les masses des trois autres compartiments constituant le fonds commun $M_1 = 3{,}64$ mg, $M_2 = 14{,}72$ mg, $M_3 = 34{,}16$ mg et les vitesses d'échange entre ces compartiments $v_1 = 39{,}5$ mg/h, $v_2 = 14{,}8$ mg/h, $v_3 = 1{,}8$ mg/h; la vitesse totale de sortie hors du fonds commun est $v_T = 2{,}8$ mg/h.

Il ressort de l'équation (1) que la radioactivité du fonds commun est pratiquement homogène dans les divers compartiments 24 h après l'injection de calcium marqué. C'est à ce temps que nous avons injecté la thyrocalcitonine.

2° *Variation de la radioactivité spécifique du calcium sérique en fonction du temps sous l'effet de la thyrocalcitonine.* — Le tableau I rapporte les résultats relatifs à cinq rats traités par la thyrocalcitonine et à cinq rats témoins. La calcémie des témoins est pratiquement constante et la variation de la radioactivité spécifique est exprimable par l'exponentielle $R_s = A\, e^{-0{,}032\, t}$, dont l'exposant est voisin de celui du quatrième terme de la relation (1). Sous thyrocalcitonine, la calcémie et la radioactivité baissent de la même façon au cours du temps, de sorte que la radioactivité spécifique reste constante compte tenu de la précision des mesures.

TABLEAU I.

Effet de la thyrocalcitonine (TCT) sur la calcémie et la radioactivité spécifique du calcium sérique du Rat.

Groupes.		Temps : 0.	20 mn.	40 mn.	80 mn.
Témoin	Calcémie (mg/l)	112,7	110,8	111,3	112,6
	Radioactivité (cm/ml)	3 606	3 528	3 462	3 445
	Radioactivité spécifique (cm/mg)	$32{,}00.10^3$	$31{,}84.10^3$	$31{,}10.10^3$	$30{,}60.10^3$
TCT	Calcémie (mg/l)	113,7	99,2	94,2	88,3
	Radioactivité (cm/ml)	4 500	3 968	3 675	3 612
	Radioactivité spécifique (cm/mg)	$39{,}57.10^3$	$40{,}00.10^3$	$39{,}00.10^3$	$40{,}80.10^3$

Discussion. — Au temps de l'expérience le catabolisme osseux v_{o-} ne porte pas sur du calcium radioactif; chez l'animal à jeun, la constance de la radioactivité spécifique du calcium sérique sous thyrocalcitonine ne peut s'expliquer que si l'on admet que le catabolisme osseux est arrêté.

La dilution de la radioactivité du fonds commun par du calcium non radioactif provenant du catabolisme osseux cesse et la baisse de la calcémie et de la radioactivité du sérum résulte de la continuation des processus de sortie du calcium hors du fonds commun.

Cette conclusion peut être vérifiée de la façon suivante. Si le compartiment calcique sérique M n'est plus alimenté par le catabolisme osseux v_{o-}, sa masse diminue, ce qui déséquilibre le système et les compartiments se vident (*fig.* 1). On calcule la variation des masses des quatre compartiments en fonction du temps à partir des masses M, M_1, M_2, M_3 à l'équilibre et des constantes de vitesse déterminées à l'aide de l'équation (1).

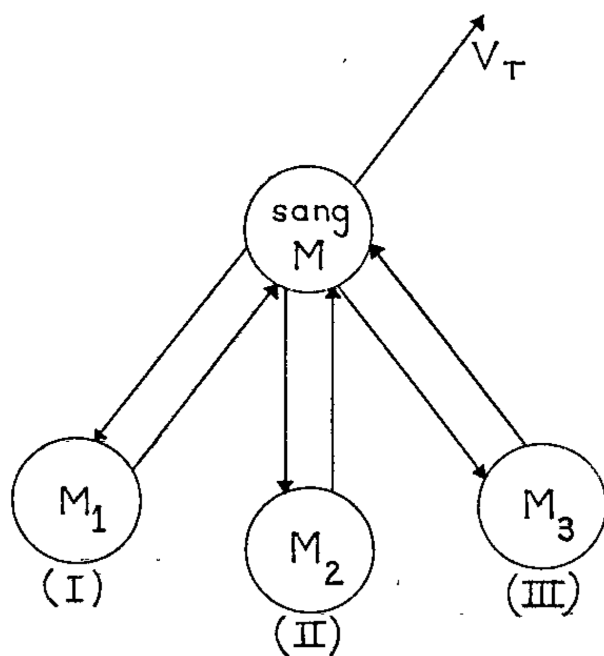


Fig. 1. — Schéma du métabolisme du calcium du Rat, dans lequel l'entrée de calcium est supprimée.

La masse de chaque compartiment, les vitesses d'échange entre ces compartiments et la vitesse totale de sortie v_T décroissent selon des fonctions comportant la somme de quatre exponentielles. L'équation qui rend compte de la variation de la masse du calcium sérique M en fonction du temps est

$$\text{(2)} \qquad M = 0{,}0314\, e^{-81{,}50\,t} + 0{,}0616\, e^{-3{,}31\,t} + 0{,}295\, e^{-0{,}27\,t} + 0{,}417\, e^{-0{,}028\,t},$$

où M est exprimé en milligrammes et t, le temps d'action de la thyrocalcitonine, en heures. Si l'on connaît l'évolution du volume plasmatique, on peut calculer la variation de la calcémie en fonction du temps sous l'effet de la suppression du catabolisme osseux à l'aide de la relation (2). Nous avons mesuré les volumes sanguins et plasmatiques du Rat avec respectivement des hématies marquées au ^{51}Cr et de la sérumalbumine de Rat marquée à ^{125}I et constaté qu'ils ne varient pas sous l'effet de la thyrocalcitonine. Dans ces conditions, la variation de la calcémie en fonction du temps est

$$\text{(3)} \qquad (\text{Ca}) = 4{,}44\, e^{-81{,}50\,t} + 8{,}71\, e^{-3{,}31\,t} + 41{,}6\, e^{-0{,}27\,t} + 59{,}00\, e^{-0{,}028\,t},$$

où (Ca) est la calcémie exprimée en milligrammes par litre.

La figure 2 montre que la concordance entre les variations théoriques et expérimentales de la calcémie en fonction du temps est excellente.

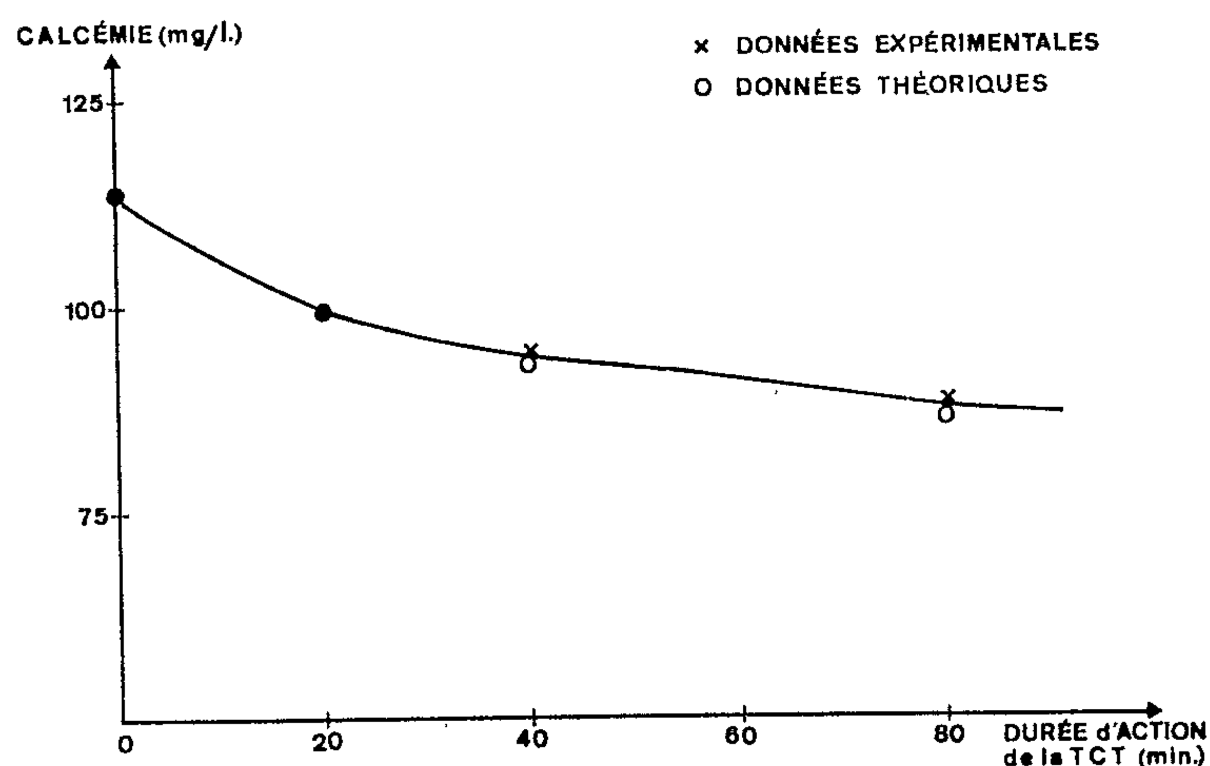


Fig. 2. — Cinétique des effets hypocalcémiants dus, soit à la suppression du catabolisme osseux (données théoriques), soit à l'injection de thyrocalcitonine (données expérimentales).

Conclusion. — L'interprétation de la variation de la radioactivité spécifique du calcium sérique sous l'effet de la thyrocalcitonine s'accorde avec la suppression du catabolisme osseux, v_{o-}. L'identité entre la cinétique de l'hypocalcémie calculée à partir d'un modèle du métabolisme du calcium sans v_{o-} et celle consécutive à l'injection de thyrocalcitonine confirme l'interprétation précédente.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) M. A. Kumar, E. Slack, A. Edwards, H. A. Soliman, A. Baghdiantz, G. V. Foster et I. Mac Intyre (sous presse).

(2) P. F. Hirsch, E. F. Voelkel et P. L. Munson (sous presse).

(3) A. Baghdiantz, G. V. Foster, A. Edwards, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 223, 1964, p. 1027.

(4) J.-P. Aubert et G. Milhaud, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 122.

(5) G. Milhaud et J.-P. Aubert, *Revue de Médecine*, 3, 1962, p. 697.

(*Laboratoire des Isotopes de l'Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

BIOLOGIE. — *Vacuité du tube digestif et régénération caudale en l'absence des segments antérieurs chez le Lumbricide* Eophila dollfusi *Tétry*. Note (*) de M. **Alain Gallissian**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez l'individu décapité comme chez l'individu intact, la vacuité du tube digestif peut déclencher la régénération caudale. Cette réaction est d'autant fréquente que le niveau d'amputation de la queue est plus antérieur.

Dans une Note précédente [1], j'ai montré que, chez *Eophila dollfusi*, la vacuité du tube digestif provoquait en quelques jours et en l'absence de toute diapause, l'apparition du pouvoir de régénération caudale. Au bout de deux mois et demi de jeûne sur une mince couche d'eau, 65 % des individus coupés au milieu du corps présentent un régénérat normalement constitué bien que généralement hypomérique. Si, dans les mêmes conditions, la section postérieure est faite au niveau du 20e segment avant le pygidium le nombre de régénérats est moins élevé : 30 % des vers seulement régénèrent une queue. La vacuité du tube digestif favorise donc la régénération postérieure mais celle-ci est d'autant plus fréquente que le nombre de segments enlevés est plus grand. Cette influence du niveau d'amputation s'observe d'ailleurs au cours de la période normale de diapause pendant laquelle les vers régénèrent leur partie postérieure : 80 % des vers sectionnés à la moitié du corps régénèrent, tandis que, parmi les individus amputés de leurs 20 derniers segments, la régénération atteint seulement 40 %.

J'ai étudié l'influence de la vacuité du tube digestif sur la régénération caudale d'individus décapités. Après une section postérieure au niveau de l'intersegment 150/151 (qui correspond à la moitié du corps), 50 *Eophila dollfusi* sont répartis en cinq séries et amputés de 3, 4, 5, 6 ou 7 segments antérieurs. Parallèlement, deux autres séries de 10 individus sont constituées en combinant l'ablation de 4 ou 7 segments antérieurs avec les 20 postérieurs. Après amputation, les vers sont conservés sur une mince couche d'eau. Les individus ainsi opérés se nouent plus ou moins lâchement, sans présenter toutefois l'enroulement typique de la diapause. Très rapidement (11 jours environ) 100 % des individus amputés de leur moitié postérieure et de 3, 4, 5, 6 ou 7 segments antérieurs présentent un régénérat. Par contre 25 à 30 % seulement des individus amputés des 20 derniers segments et de 4 ou 7 segments antérieurs régénèrent une queue. Il semble donc que la présence des segments antérieurs inhibe la régénération postérieure dans un certain nombre de cas. Il est à noter cependant que, chez les individus décapités et conservés sur une mince couche d'eau, la vacuité du tube digestif se réalise plus rapidement que chez les individus intacts : au bout de 3-4 jours au lieu de 5-6 jours. Cette précocité de la réaction du tube digestif suffit peut-être à expliquer la

fréquence plus grande de régénérations caudales chez les individus décapités.

L'influence de la précocité de la réaction du tube digestif apparaît nettement, en effet, lorsqu'on conserve les individus décapités dans de la terre humide. Dans ces conditions, ils restent étendus et immobiles (thigmotactisme) et la vacuité de leur tube digestif n'est acquise qu'au bout de 12 à 15 jours. Dans une seconde série d'expériences, j'ai donc effectué des amputations aux mêmes niveaux que précédemment, les vers étant ensuite replacés dans de la terre. Au bout de deux mois, aucun cas de régénération n'a pu être observé chez des individus amputés de leurs 20 derniers segments et de 4 ou 7 segments antérieurs. Par contre, 50 % des vers sectionnés au milieu du corps et amputés de 4 ou 7 segments antérieurs régénèrent une queue avec un léger retard (5 à 10 jours) par rapport aux tronçons identiques conservés sur une mince couche d'eau.

La vacuité du tube digestif est donc efficace dans toutes les conditions de milieu, quel que soit le niveau de décapitation, mais inégalement selon le niveau postérieur d'amputation. Les pourcentages de régénérations caudales sont d'autant plus élevés que la vacuité du tube digestif est réalisée plus précocement. On peut supposer que la vacuité du tube digestif déclenche par voie nerveuse une réaction des cellules neurosécrétrices de la chaîne nerveuse [2] ou des centres nerveux antérieurs libérant une hormone nécessaire à la croissance du régénérat caudal. La régénération caudale ne s'effectuerait que si l'hormone est libérée de façon suffisamment précoce pour que les tissus cicatriciels activés soient encore en état de réagir. Quant à l'influence du niveau de l'amputation caudale, peut-être est-elle explicable simplement par la dilution d'une même quantité d'hormone dans une masse corporelle d'autant plus importante que l'amputation est plus postérieure.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

[1] A. Gallissian, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1487.

[2] C. Juberthié et M. Mestrov, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 991.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

BIOLOGIE. — *Étude comparative de la variation du calcium total au cours du cycle d'intermue chez les Crustacés Amphipodes* Niphargus virei *Chevreux,* Gammarus pulex pulex *L. et* Orchestia gammarella *Pallas.* Note (*) de M. **François Graf**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les concrétions contenues dans les cæcums postérieurs de divers Amphipodes correspondent à une mise en réserve de calcium au moment de la mue [F. Graf [1], [2]]. L'étude de la variation du calcium total au cours du cycle d'intermue chez *Gammarus pulex pulex* L. (*Gammaridæ* dulcaquicoles épigés) et *Orchestia gammarella* Pallas (*Talitridæ*) [F. Graf [3]] montre que ce stockage est insignifiant chez le *Gammarus* qui a, lors de la mue, la possibilité d'échanges directs avec son milieu, alors qu'il est très important chez les *Orchestia*, Amphipodes « aériens », qui ne peuvent se procurer les substances minérales que par la voie buccale.

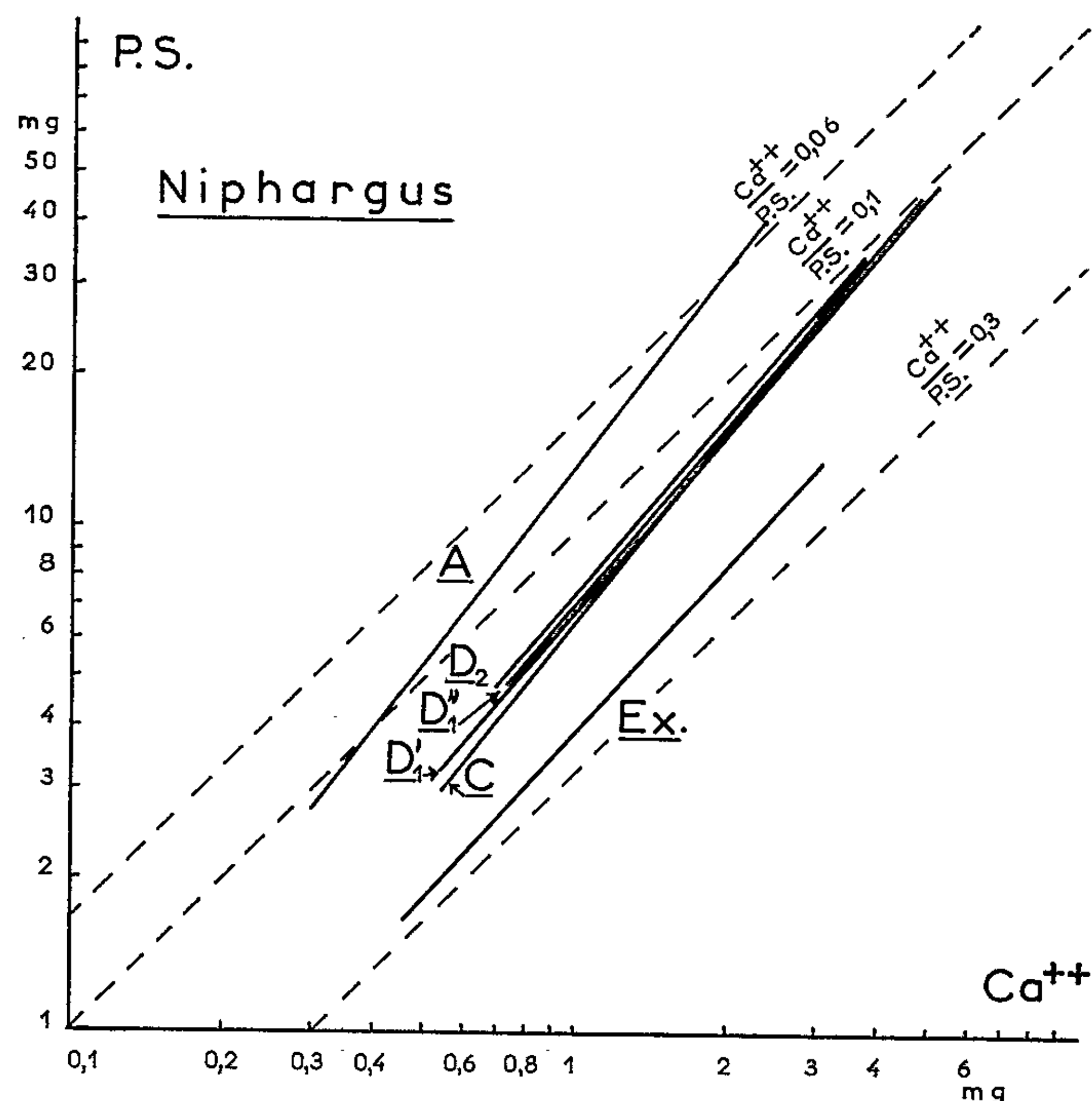


Fig. 1.

Nous nous sommes proposé de faire une étude semblable chez *Niphargus virei* Chevreux (*Gammaridæ* dulcaquicoles hypogés) car cette espèce troglobie présente, lors de la mue, d'importantes réserves de calcium dans les cæcums postérieurs et l'intestin moyen [1].

Ces *Niphargus* sont originaires de la grotte de Baume-les-Messieurs (Jura) et sont élevés au laboratoire. Les étapes d'intermue sont déterminées suivant les diagnoses de H. Charniaux-Legrand [4]. Après 24 h

de jeûne, les animaux sont desséchés durant 3 h à 110°, pesés, puis incinérés à environ 700°. Le dosage du calcium total des cendres de chaque individu est effectué par complexométrie. Le calcium dosé chez 137 *Niphargus* (24 A, 37 C, 28 D'_1, 22 D''_1, 26 D_2) a été rapporté au poids sec (*fig.* 1) sans tenir compte des variations de ce dernier durant l'intermue.

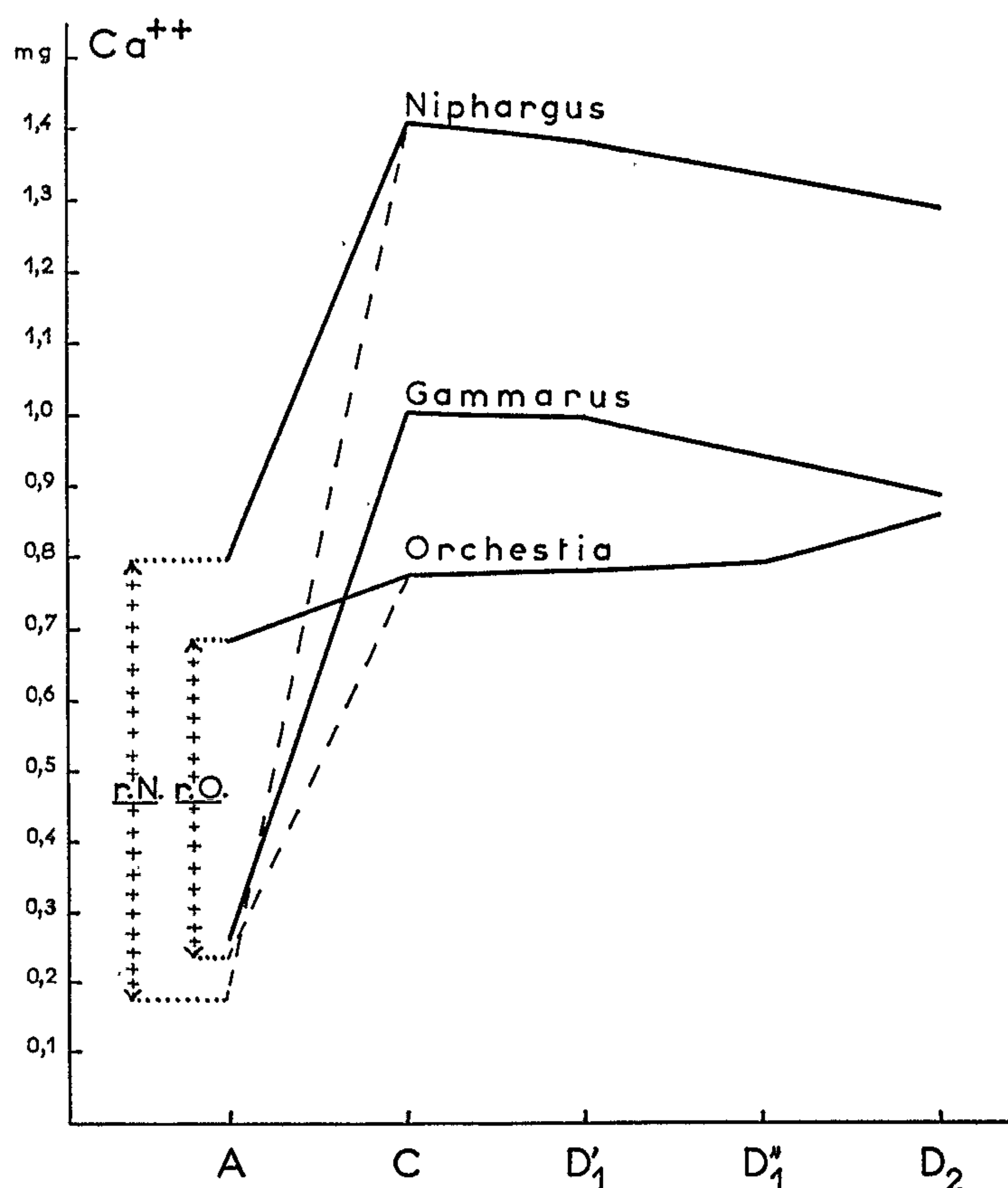


Fig. 2.

Pour effectuer une étude comparative de la variation du calcium total au cours de l'intermue chez *Gammarus*, *Niphargus* et *Orchestia*, nous avons porté sur un même graphique la variation de ce calcium chez des individus de 10 mg (poids sec) (*fig.* 2).

Il ressort de ce graphique :

1° Au stade C l'Amphipode « aérien » *Orchestia* est le moins calcifié. Des deux genres dulcaquicoles, l'Amphipode hypogé *Niphargus* est beaucoup plus calcifié que le genre épigé *Gammarus*.

2° La variation du calcium total de *Niphargus* est identique à celle de *Gammarus*.

3° Le dosage des concrétions seules montre que, dès la mue (étape A), les réserves calcaires de *Niphargus* (r. N.) correspondent à 77 %

du calcium total, celles de *Orchestia* (r. O.) à 65 %. Pour arriver à l'étape C ces mêmes réserves satisferont à 44 % des besoins de *Niphargus* et à 58 % pour *Orchestia*.

4° Si l'on fait abstraction des réserves de *Niphargus* et d'*Orchestia*, on constate que ces deux Amphipodes sont, en A, ramenés au même point de départ que le Gammare (environ 0,250 mg de Ca^{++}).

5° La diminution du calcium total constatée chez *Gammarus* et *Niphargus* au cours de la période d'intermue D'_1-D_2 implique une élimination de calcium, soit sous forme de concrétions [R. Husson [5], F. Graf [1]], soit sous forme ionique.

Si les différences qui existent entre *Gammarus* et *Orchestia* sont en relation avec le mode de vie de ces Amphipodes (cf. *supra*), on ne peut qu'émettre une hypothèse au sujet de l'importance des réserves de *Niphargus*. L. Dresco-Derouet [6] a montré que le métabolisme respiratoire (et vraisemblablement tous les phénomènes métaboliques de *Niphargus*) est beaucoup moins intense que celui du genre épigé *Gammarus*. La lenteur du métabolisme d'absorption étant un obstacle à une calcification importante, les réserves calcaires de *Niphargus* lui permettent de pourvoir assez rapidement à ses besoins immédiats.

Quant à l'origine du calcium stocké on peut supposer qu'elle correspond à une résorption de l'ancien squelette car, pour un poids sec de 3 mg, une exuvie de *Gammarus* renferme 0,88 mg de Ca^{++} alors que pour un *Niphargus* (beaucoup plus calcifié que le Gammare) elle n'en contient que 0,77 mg.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2191.
(2) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1242.
(3) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2703.
(4) *Arch. zool. exp. et gén.*, 88, 1952, p. 178.
(5) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12, 1950, p. 309.
(6) *Vie et Milieu*, 10, 1959, p. 321.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.)

BIOLOGIE. — *Mise en place de la cuticule nymphale par l'hypoderme chez* Galleria mellonella *L. (Lépidoptère* Pyralidæ), *et conséquences pour la différenciation du tégument imaginal.* Note (*) de M. **Roger Barbier**, transmise par M. Raymond Alfred Poisson.

La mise en place des structures variées de la cuticule nymphale de *Galleria mellonella* L. est réalisée par les cellules hypodermiques selon des processus analogues à ceux décrits pour le tégument larvaire. La sécrétion, cellule par cellule, de sclérites d'exocuticule détermine suivant l'aspect de ces sclérites, les caractéristiques du tégument nymphal. Celui-ci montre deux aspects opposés : l'un, présent dans les zones intersegmentaires, correspond à un tégument souple, les sclérites d'exocuticule étant coniques et séparés; l'autre, présent dans les zones segmentaires, correspond à une cuticule rigide, avec des sclérites prismatiques et jointifs. Les reliefs des zones segmentaires correspondent à une surabondance des cellules hypodermiques.

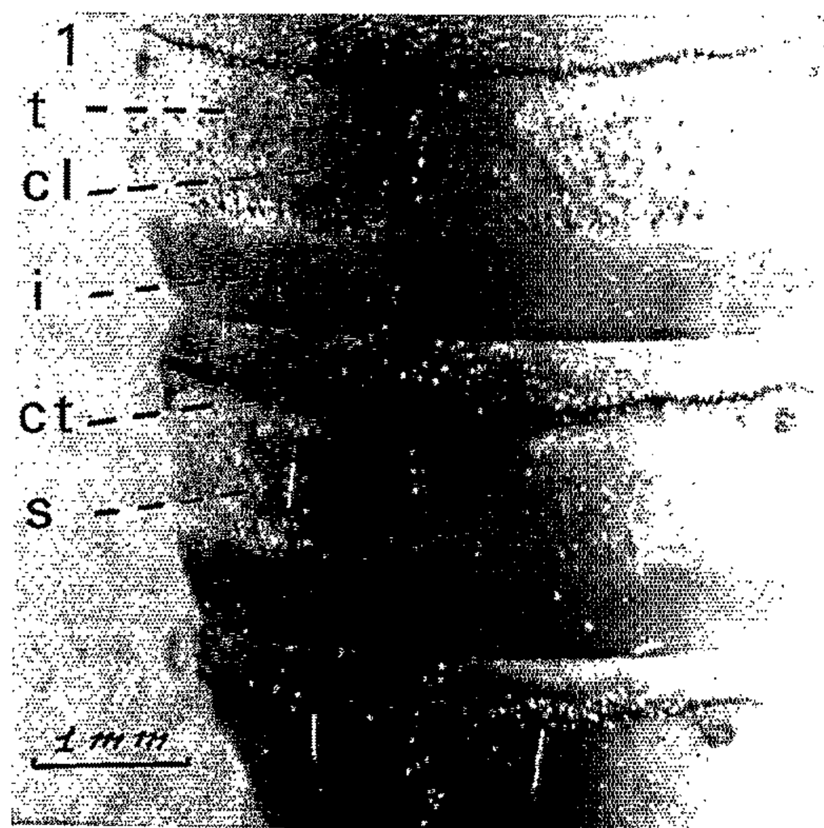
Divers auteurs [Wigglesworth (1), Richards (2)] ont insisté sur l'importance physiologique des cellules hypodermiques des Insectes. La construction de la cuticule s'effectue, dans les divers groupes d'insectes, selon des procédés apparemment dissemblables et, dans un même groupe, des aspects tégumentaires fondamentalement différents peuvent être offerts par les stades juvéniles et par les adultes. Les holométaboles montrent ainsi au moins trois états du tégument correspondant aux stades larvaires, puis au stade nymphal et au stade imaginal.

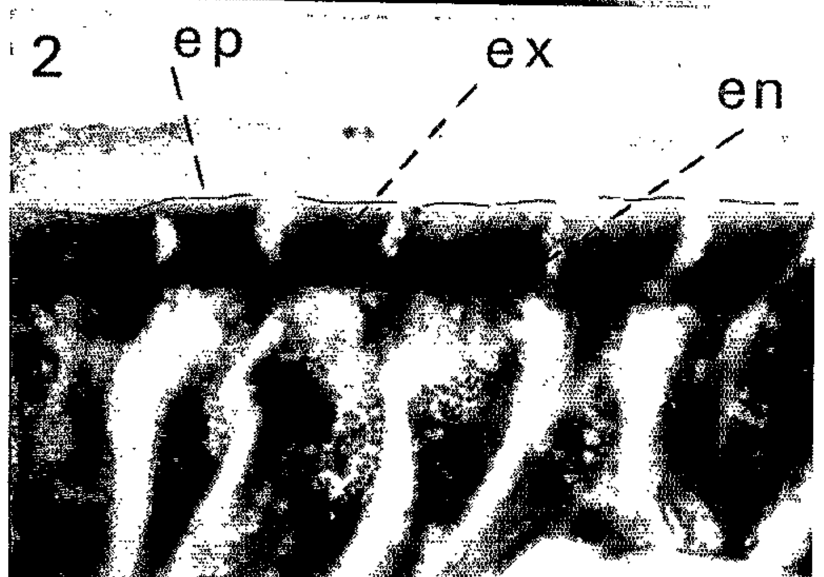
Dans le cadre d'un travail expérimental, actuellement en cours sur l'évolution de l'hypoderme et de la cuticule du Lépidoptère *Galleria mellonella*, nous avons précisé la mise en place normale des éléments tégumentaires du stade nymphal. Comme pour le tégument larvaire, la cuticule de la nymphe résulte de l'activité des cellules hypodermiques pendant deux périodes : l'une avant (période préexuviale), l'autre après la mue (période postexuviale). Les cellules hypodermiques qui nous intéresseront sont les cellules banales du tégument des segments abdominaux 3

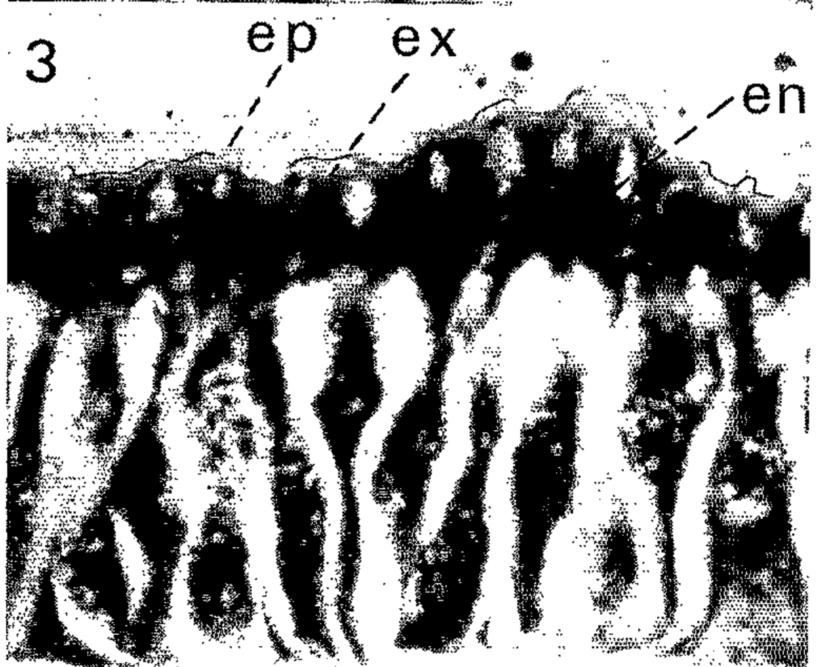
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

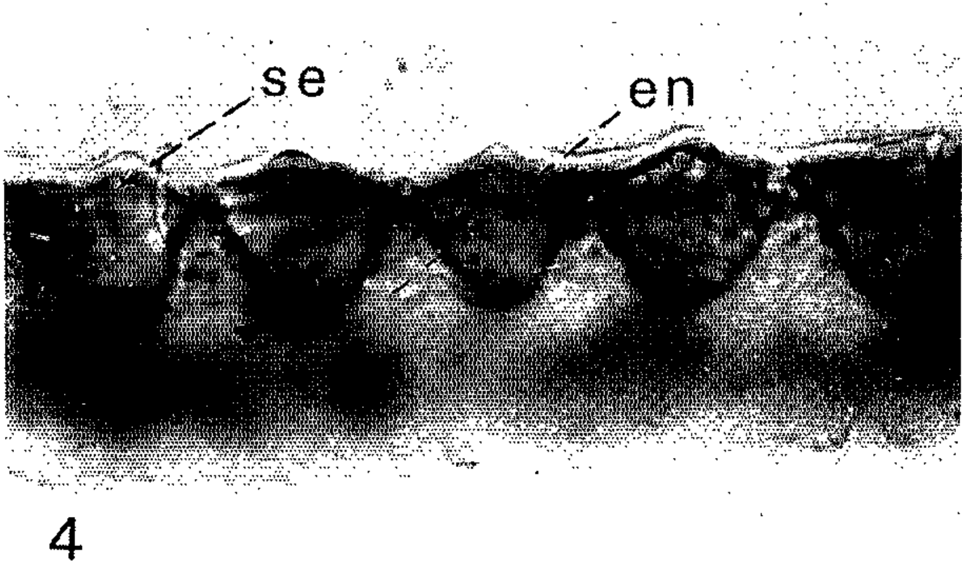
1, nymphe en vue dorsale; 2, hypoderme intersegmentaire en période préexuviale; 3, hypoderme segmentaire en période préexuviale; 4, sclérites exocuticulaires intersegmentaires, période postexuviale; 5, sclérites exocuticulaires segmentaires, période postexuviale; 6, hypoderme à denticulations de la zone intersegmentaire de l'imago, période préexuviale.

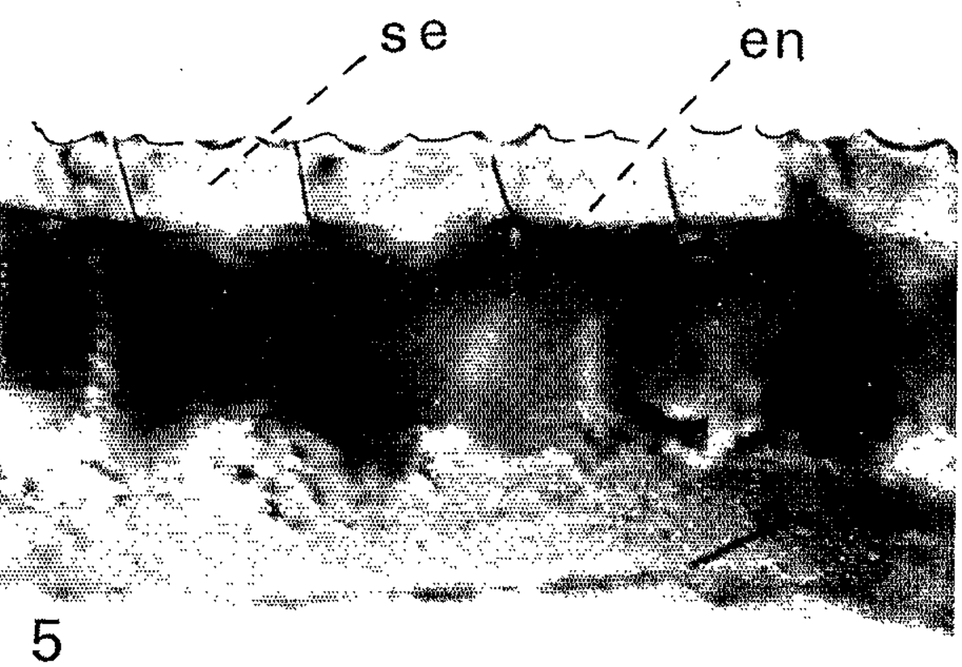
I, zone intersegmentaire; S, zone segmentaire; ct, crête transversale; cl, crête longitudinale; t, tubercules; ép, épicuticule; ex, exocuticule; en, endocuticule; s.ex, sclérites exocuticulaires; d.ex, denticulations cuticulaires.

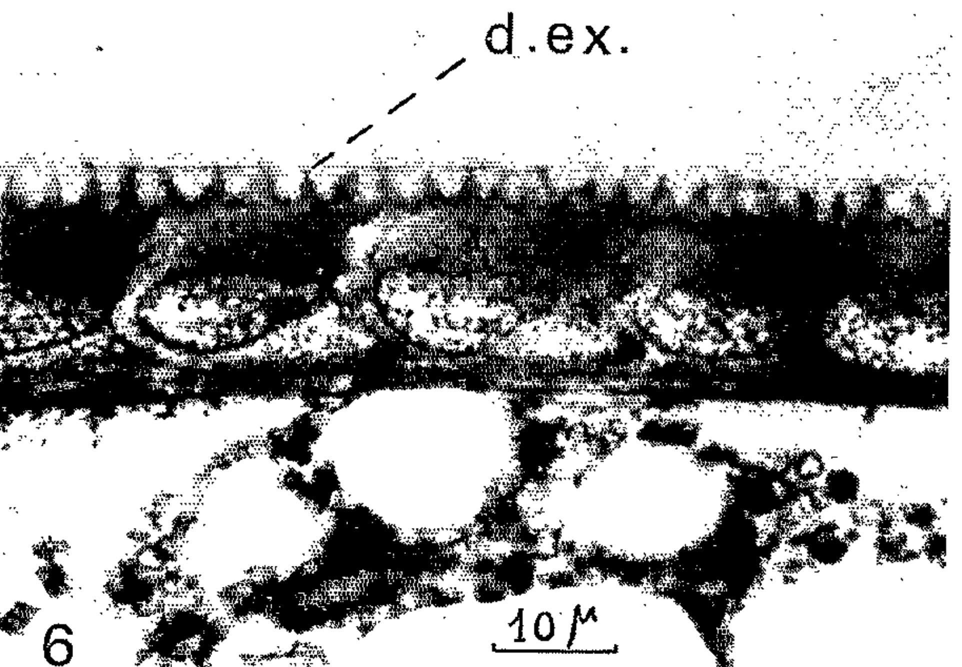

1
t
cl
i
ct
s
1 mm


2
ep
ex
en


3
ep
ex
en


se
en
4


se
en
5


d.ex.
6
10 µ

à 6, celles-ci proviennent des cellules larvaires déjà étudiées [R. Barbier ([3])]. Tandis que ces cellules ont donné, au cours de tous les stades larvaires, un tégument banal et d'allure homogène, elles fournissent, lors de la genèse du tégument nymphal, deux régions distinctes; l'une rigide et hétérogène, correspondant à un anneau segmentaire (zone segmentaire), l'autre souple et homogène correspondant à l'articulation de deux segments successifs (zone intersegmentaire) (*photo* 1).

La zone segmentaire se différencie progressivement en secteurs correspondant au tergite, au pleurite et au sternite; cette évolution ne résulte pas d'une modification du type de cellule, mais de différences dans les surfaces occupées par chacune d'elles et de la disposition des matériaux.

Observations. — 1. *Genèse du tégument nymphal : Période préexuviale.* — La période préexuviale débute immédiatement après la dernière phase mitotique larvaire, soit, dans nos conditions d'élevage ($t = 30°$, obscurité et alimentation sur cire pure et pollen), vers le 4e jour du dernier stade larvaire.

a. Zone intersegmentaire. — Dans la future zone intersegmentaire, les cellules hypodermiques très régulièrement disposées, sont larges; leurs noyaux très gros occupent toute la largeur du cytoplasme (*photo* 2) et sont rigoureusement alignés. Ces cellules augmentent de hauteur tandis qu'à leur sommet, s'accumulent une épicuticule continue et des masses de sécrétions cellulaires correspondant à deux matériaux : un matériel homogène ou à granulations très fines et très peu colorables qui formera le sclérite d'exocuticule, et, en dessous, un matériel plus abondant très granuleux et très colorable (coloration rouge par le Mallory et violet par le glychémalun) donnera l'endocuticule. Le matériel supérieur reste réparti en plots cellulaires indépendants tandis que le matériel inférieur forme immédiatement une couche continue homogène.

b. Zone segmentaire. — Dans la future zone segmentaire, les cellules hypodermiques sont beaucoup plus étroites et plus nombreuses avec des noyaux moins régulièrement alignés (*photo* 3). Ici encore, les cellules élaborent des masses de matériaux correspondant à l'exocuticule et à l'endocuticule mais, les cellules étant plus serrées, ces matériaux forment des couches plus épaisses. Aux futurs reliefs de la zone segmentaire [crête transversale antérieure, crête longitudinale médiodorsale ou ligne ecdysiale (non fonctionnelle à ce niveau) et tubercules isolés (*photo* 1)], correspond un hypoderme formé de cellules encore plus hautes et plus nombreuses. Les noyaux sont alors situés à plusieurs niveaux (aspect pseudo-stratifié). Dans cette période préexuviale et pour les deux zones (segmentaire et intersegmentaire), les processus de mise en place des matériaux cuticulaires sont analogues à ceux observés pour le tégument larvaire, mais on n'observe pas de fibrilles verticales dans le matériel exocuticulaire.

2. *Structuration définitive : Période postexuviale.* — La période postexuviale dure seulement 24 à 36 h. Le volume de la nymphe restant constant, la cuticule subit uniquement des phénomènes de tannage et de durcissement.

a. Zone intersegmentaire. — Nous constatons alors, que les sclérites d'exocuticule de la zone intersegmentaire gardent une forme en coin, voisine de celle de tous les sclérites larvaires (deux pyramides accolées par leur base : l'une supérieure, basse; l'autre inférieure, haute) (*photo* 4). Mais ces sclérites nymphaux ont une structure pleine et non creuse comme chez la larve. Chez l'adulte, ces zones intersegmentaires correspondent à un tégument plus fin et plus souple (membranes intersegmentaires) caractérisé par une transformation ou une disparition plus ou moins complète de l'exocuticule (denticulations multiples et très fines pour une cellule) (*photo* 6).

b. Zone segmentaire. — Les sclérites exocuticulaires de la zone segmentaire ont la même structure pleine caractéristique du tégument nymphal, mais ont une forme prismatique ou en pavé. Ils sont tous étroitement jointifs et assurent la grande rigidité du tégument segmentaire nymphal (*photo* 5). Au niveau des différents reliefs segmentaires (crête transversale, crête longitudinale et tubercules isolés), les sclérites sont, comme les cellules correspondantes, très nombreux, très hauts et très serrés, réalisant ainsi une masse cuticulaire excédentaire. Pour ces zones segmentaires, déjà très riches en cellules hypodermiques, une différenciation cellulaire suivra les très nombreuses mitoses préparant le tégument imaginal. L'hypoderme prendra alors un aspect « pluristratifié », ou même syncytial.

Conclusion. — L'étude de la genèse du tégument nymphal montre, chez *Galleria mellonella*, que les aspects variés de la cuticule semblent résulter avant tout de différences quantitatives dans la production des divers matériaux déjà observés chez la larve. Comme chez la larve, l'élément le plus important et caractéristique du travail de chaque cellule est le sclérite d'exocuticule. Celui-ci est entièrement mis en place avant la mue nymphale (coins pleins dans la zone intersegmentaire, prismes pleins dans la zone segmentaire). Ce fait est en accord avec l'absence de croissance du tégument au cours de la période postexuviale. Chez la nymphe dont le volume reste constant, les sclérites massifs d'exocuticule ne gardent pas de liaison avec le cytoplasme des cellules dont ils proviennent.

Aux deux aspects du tégument nymphal correspondent deux types de sclérites cellulaires d'exocuticule :

— Dans la zone intersegmentaire (cuticule souple), les sclérites d'exocuticule ont une forme en « coin » semblable à celle de tous les sclérites larvaires. Chez l'adulte, cette zone restera caractérisée par une structure souple mais très particulière (multiples denticulations fines pour chaque cellule).

— Dans la zone segmentaire (cuticule rigide), les sclérites d'exocuticule ont une forme prismatique et sont étroitement juxtaposés. Cette zone montre une grande diversité dans l'épaisseur des sclérites comme dans la densité des cellules hypodermiques. Au niveau des crêtes et des tubercules, l'augmentation de l'épaisseur de la cuticule résulte d'une surpopulation locale. A cette abondance de cellules hypodermiques segmentaires correspondra une spécialisation des éléments formateurs des écailles et du tégument de l'imago.

Ces observations laissent présager une action de la densité des cellules hypodermiques sur l'aspect et l'évolution de la cuticule nymphale, au moins dans la zone segmentaire. Des expériences de greffes, actuellement en cours, montrent l'indépendance de ce facteur local et de la détermination précoce des territoires segmentaires et intersegmentaires.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) V. B. Wigglesworth, *Nature*, 188, n° 4748, 1960, p. 358-359.

(2) A. G. Richards, *Minneapolis*, University of Minnesota Press, 1951.

(3) R. Barbier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 453.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, 2, *place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Sur le facteur recouvrement dans l'association des purines et pyrimidines en solution* [1]. Note (*) de M. **Albert Van de Vorst** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'existence d'associations moléculaires entre les purines et les pyrimidines, ou entre leurs nucléosides en solution aqueuse a été mise en évidence ces dernières années [2]. Les constantes d'équilibre et les valeurs du ΔF tirées de ces mesures font ressortir que les purines ont une plus grande tendance à l'autoassociation que les pyrimidines. D'autre part, un méthyle placé en C_6 du squelette purique augmente considérablement l'autoassociation [3]. En ce qui concerne le mode d'association, le fort déplacement vers les champs élevés du spectre de résonance nucléaire magnétique des bases lorsque la concentration augmente semble indiquer qu'il s'agit de superpositions dans des plans parallèles [[4], [5]] à une distance de 3 à 4 Å, avec, en moyenne, une correspondance des noyaux de même nature.

L'analogie partielle qui existe entre cette superposition et la disposition relative des bases puriques et pyrimidiques dans les acides nucléiques rend particulièrement intéressante l'étude des différentes contributions possibles aux forces assurant la stabilité de tels agrégats. Une évaluation de la composante de Van der Waals-London a été faite récemment [6]. Il est évident, toutefois, que aux distances considérées d'autres facteurs peuvent jouer également un rôle stabilisateur.

Il doit en être ainsi en particulier pour le recouvrement vertical des nuages d'électrons π de ces systèmes conjugués.

Nous avons évalué, pour quatre dimères représentatifs, la stabilisation due à ce facteur.

Pour cela, l'ensemble des $2n$ électrons π de deux molécules superposées (ayant chacune n électrons) a été traité comme un système unique par la méthode de Hückel usuelle [7] l'interaction entre les deux unités superposées étant introduite par l'usage d'intégrales de résonance appropriées. En admettant une proportionnalité générale des intégrales de résonance β aux intégrales de recouvrement S, et en utilisant les propriétés vectorielles des orbitales p on trouve la relation

$$\frac{\beta(R_2)}{\beta^{\pi\pi}(R_1)} = \frac{k^{\sigma}}{k^{\pi}}\frac{S^{\sigma\sigma}(R_2)}{S^{\pi\pi}(R_1)}\cos^2\theta - \frac{S^{\pi\pi}(R_2)}{S^{\pi\pi}(R_1)}\sin^2\theta$$

donnant le β correspondant à deux orbitales atomiques p centrées sur deux cycles différents à une distance oblique R_2, et faisant un angle θ avec la droite joignant les atomes considérés. Les indices $\sigma\sigma$ et $\pi\pi$ se rapportent à des intégrales portant sur deux orbitales σ et deux orbitales π respectivement. $\beta^{\pi\pi}(R_1)$ désigne, pour chaque type de liaison, le β standard

Base.	K (mole^{-1}).	ΔE (*) superp.	max.	moyen.
	6,7	0,43	0,43 ([a])	0,37
	2,1	0,22	0,23 ([b])	0,22
	0,87	0,11	0,22 ([c])	0,16
	0,61	0,15	0,21 ([d])	0,19

(*) En unités $\beta^{\pi\pi}$ de Hückel.
([a]) Superposition.
([b]) Rotation, dans le plan, de 180° autour du centre de C_5C_4.
([c]) Rotation de 180° autour de l'axe ⊥ à N_3C_6 en son milieu.
([d]) Rotation de 180° autour de l'axe ⊥ à N_3C_6 en son milieu.

de la méthode de Hückel. k^σ et k^π désignent les valeurs du rapport $[\beta(R)/S(R)]$ pour une liaison σ et une liaison π respectivement. En ce qui concerne la grandeur numérique de k^σ/k^π, nous avons adopté la valeur 4 en nous fondant sur les valeurs du β_σ obtenues dans l'étude théorique de systèmes saturés [(8), (9), (10)]. Les calculs ont été effectués pour la distance standard de 3,4 Å et pour trois orientations relatives des bases l'une par rapport à l'autre. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau en regard des valeurs expérimentales des constantes d'équilibre. La colonne ΔE (superposition) correspond à une superposition des bases atome sur atome correspondant. On constate que, dans cette conformation, la stabilisation par recouvrement est nettement plus grande pour les purines que pour les pyrimidines avec une supériorité marquée dans le cas de la méthyl-purine. Ceci est parallèle à la tendance à l'association tant pour l'effet du méthyle que pour la séparation purine-pyrimidines. L'ordre des K des pyrimidines n'est toutefois pas traduit par le ΔE calculé. Si l'on

examine le ΔE correspondant à la configuration la plus favorable parmi les trois étudiées, on constate que les valeurs relatives aux purines ne sont pas modifiées alors que celles correspondant aux pyrimidines sont plus grandes. Il est intéressant de constater que la position correspondant au recouvrement maximal n'est pas la même dans les quatre cas. La dernière colonne indique la valeur du ΔE obtenue en faisant une moyenne des trois positions considérées. Ici encore l'effet du méthyle est très net et la séparation purines-pyrimidines apparaît, la cytosine présentant toujours toutefois un ΔE plus élevé que l'uracile.

Bien que le facteur recouvrement considéré ici paraisse, *grosso modo*, rendre compte de la tendance générale des bases à l'autoassociation, il est évident qu'il conviendrait de le considérer dans une étude d'ensemble englobant tous les autres facteurs susceptibles d'intervenir.

Signalons que Ladik a envisagé le rôle du facteur recouvrement dans l'interaction entre paires de bases complémentaires dans les acides nucléiques ([11]). Toutefois, apparemment du fait de paramètres Hückel défectueux et surtout d'une trop faible valeur du rapport k^σ/k^π, cet auteur a conclu à l'absence de tout effet stabilisateur. Cette conclusion étant manifestement erronée nous nous proposons de réévaluer le rôle de cet effet dans les acides nucléiques.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) Ce travail a bénéficié en plus de fonds nationaux de la subvention CA 03073-08 du Public Health Service des États-Unis (National Cancer Institute). L'un de nous (A. V. de V.) a bénéficié d'une bourse de stagiaire de l'Euratom durant son séjour à l'Institut de Biologie physicochimique.

([2]) P. O. P. Ts'o, G. K. Helmkamp et A. C. Olson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1289.

([3]) P. O. P. Ts'o et S. I. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4176.

([4]) O. Jardetzky, *Biopolymer Symposia*, n° 1, 1964, p. 501.

([5]) S. I. Chan, M. P. Schweizer, P. O. P. Ts'o et G. K. Helmkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4182.

([6]) B. Pullman, P. Claverie et J. Caillet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5915.

([7]) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley (Interscience), New York, 1963.

([8]) T. Yonezawa, G. Del Re et B. Pullman, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 985.

([9]) K. Fukui et al, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 38.

([10]) H. Berthod, Communication privée.

([11]) J. Ladik, *Electronic aspects of Biochemistry*, (B. Pullman, éditeur), Academic Press, New York, 1964, p. 203.

(*Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHYSICOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Quelques aspects du dosage de métaux dans les produits végétaux à l'aide de l'analyse par activation neutronique.* Note (*) de M. **André Fourcy**, présentée par M. Louis Néel.

Les dosages effectués se rapportent au manganèse (méthode non destructive), au cuivre, cobalt, fer, zinc et potassium [méthode destructive suivie d'une séparation radiochimique au moyen de résines échangeuses d'ions ou par électrolyse (Cuivre)].

Nous proposons des applications de l'analyse par activation au dosage de différents métaux (Mn, Cu, Co, Fe, Zn et K) dans la matière végétale.

Les produits végétaux sont beaucoup moins souvent soumis à l'analyse par activation que les extraits d'intérêt médical. De nombreux éléments peuvent pourtant être dosés par radioactivation dans les végétaux. Nous avons retenu dans une première phase de nos travaux, quelques cas typiques.

Dosage par méthode « non destructive ». — Cette méthode d'analyse très rapide se réduit à une irradiation et un comptage radioactif en spectrométrie gamma sans manipulation chimique. Elle s'applique particulièrement bien au dosage du manganèse naturel des plantes et à celui du cuivre déposé sur les feuilles par les traitements anticryptogamiques.

Pour le dosage du *manganèse*, l'échantillon végétal de 100 mg environ est irradié en même temps qu'un étalon de manganèse en solution, pendant 2 mn, dans la pile *Mélusine*, au flux thermique de $4,6.10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$. L'activité du ^{56}Mn formé à partir du ^{55}Mn est directement mesurée selon la méthode de Covell ([3]) à partir du spectre γ de l'échantillon activé. Le temps de refroidissement est de quelques heures. Le temps actif de comptage est de 15 mn. Le spectre est enregistré sur 100 canaux entre 0 et 1 MeV. Les interférences dues aux réactions $^{56}Fe\,(n, p)\,^{56}Mn$ et $^{59}Co\,(n, \alpha)\,^{56}Mn$ sont négligeables.

La reproductibilité des mesures a été appréciée expérimentalement par sept dosages sur un échantillon bien homogénéisé de ray-grass séché à l'étuve à 70°. L'intervalle de confiance de la moyenne au seuil $P = 0,05$ est $62,66 \pm 4\ \%$ µg/g.

Il est montré qu'à des teneurs en manganèse de 6 µg/g, l'erreur relative des mesures par méthode non destructive reste inférieure à 10 %.

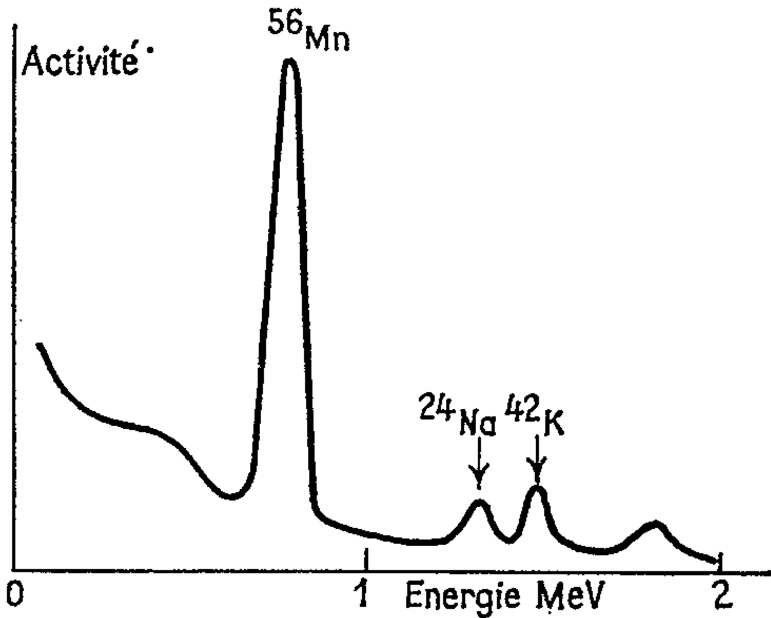
Dans le cas du *cuivre* déposé par traitement phytosanitaire sur la vigne, l'irradiation est également de quelques minutes. Un temps de refroidissement de 12 h au moins est observé pour attendre la disparition, par décroissance radioactive, du ^{56}Mn ($T = 2,6$ h). L'activité du ^{64}Cu ($T = 12,8$ h) est évaluée au niveau du pic d'annihilation de β^+ à 0,511 MeV. Le temps actif de comptage est de 10 mn. Dix dosages

répétés sur une poudre de vigne homogénéisée ont donné le résultat suivant : $465 \pm 2{,}2\ \%$ µg/g au seuil $P = 0{,}05$.

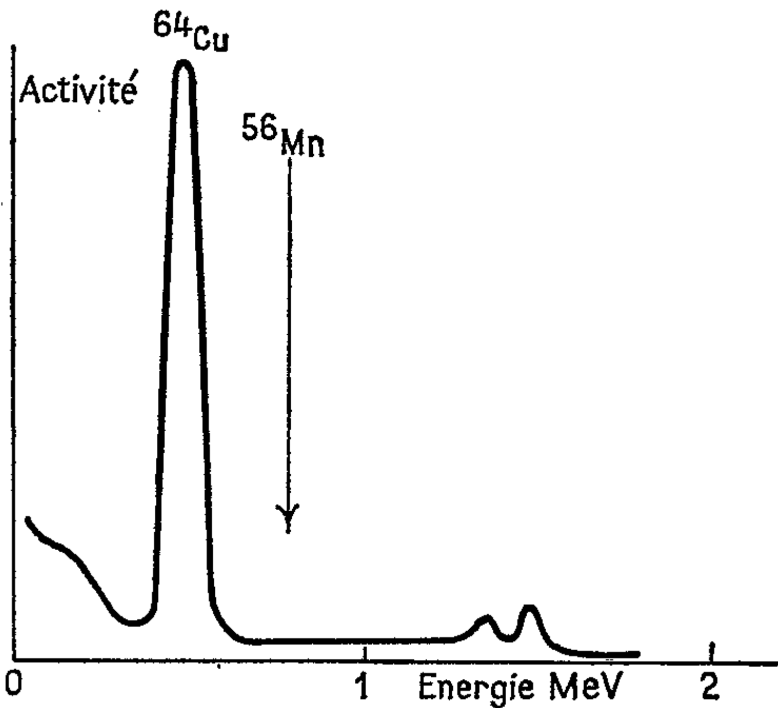
Cette méthode appliquée à une vigne du Mâconnais, normalement traitée, au cours de la saison 1964, a donné pour résultat les valeurs suivantes :

Type de prélèvement.	Teneur en cuivre rapportée au poids sec (µg/g).
Feuilles avant traitement	$\simeq 10$
Feuilles en cours de traitement	500 à 1000
Grains de raisin	20 à 30
Rafles des mêmes grappes	100

Dosage avec séparation radiochimique. — Si l'activité γ de l'isotope utilisé pour le dosage se différencie mal du spectre global, il est nécessaire d'avoir recours à des séparations radiochimiques après minéralisation de la plante. Les trois procédés de séparation que nous avons utilisés sont respectivement :



A. Feuille de vigne sans traitement. Temps de refroidissement : 3 h 20 mn.



B. Feuille de vigne traitée au cuivre. Temps de refroidissement : 22 h. Le ^{56}Mn a disparu par décroissance radioactive.

Fig. 1. — Spectres γ de feuilles de vigne avec ou sans traitement cuprique.

— l'électrolyse à potentiel contrôlé pour séparer le cuivre à faible teneur (oligoélément);

— la séparation sur résine anionique de type Dowex 1 pour la série cobalt, fer et zinc;

— la séparation sur résine cationique, type Dowex 50 pour le potassium.

L'électrolyse permet de doser des traces de cuivre avec une précision suffisante grâce à une radioactivation d'une nuit en pile et l'emploi d'entraîneur inactif. Une série de dosages opérés sur des échantillons de 1 cm³ de vin ont permis d'établir une teneur égale à $0,11 \pm 7\ \%$ µg/g (au seuil de confiance $P = 0,05$).

L'irradiation nécessaire au dosage précis des traces de cobalt, fer et zinc est plus importante. Il faut compter 5 jours au flux de $5.10^{12} n.cm^{-2}s^{-1}$. La séparation du cobalt, du fer et du zinc après élimination du phosphore est réalisée sur résine Dowex 1. 10, 200 et 400 « mesh » en milieu chlorhydrique suivant un principe proposé par H. L. Helwig [4] et G. Aubouin [1].

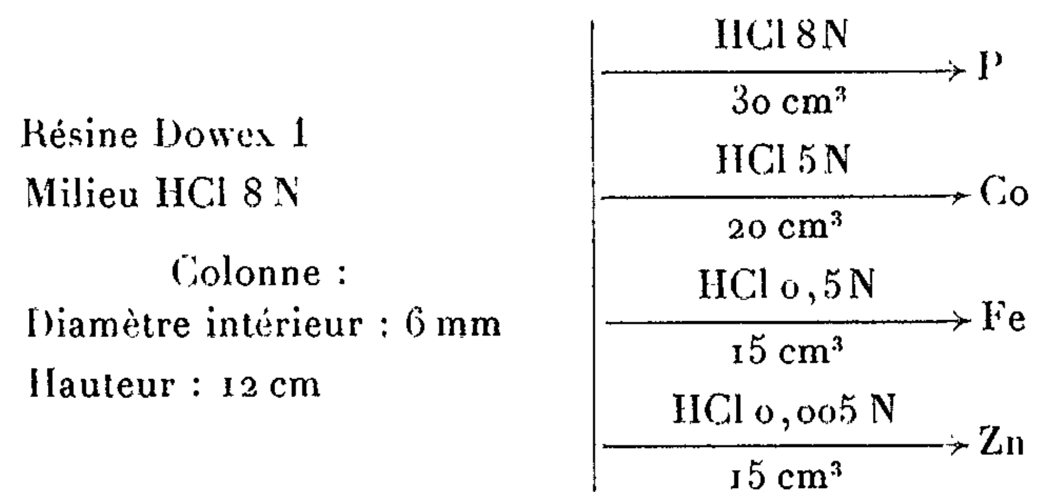


Fig. 2. — Adaptation au cas des végétaux du schéma de G. Aubouin.

Les comptages sont effectués à l'aide d'un détecteur NaI (Tl) 1,75 × 2 « pouces » et d'un sélecteur S. A. 40 utilisé sur 200 canaux. Dans ces conditions, les nombres de coups par minute et microgramme d'élément sont de l'ordre de :

^{60}Co	3 000 (sur un pic seulement)
^{59}Fe	70 » »
^{65}Zn	660 » »

Minéralisation et séparation durent environ 2 h 30 mn.

Cette méthode appliquée à un aliment du bétail du commerce a donné les teneurs suivantes sur sept mesures :

Co	1,17	± 6 % µg/g
Fe	678	± 5 % »
Zn	198	± 6 % »

Les teneurs trouvées dans des fourrages sont plus faibles :

	Co.	Fe.	Zn.
Fourrage riche en minéraux (µg/g)	0,26	320	38
Fourrage pauvre en minéraux (µg/g)	0,08	40	31

Le dosage du *potassium*, quelquefois possible par méthode non destructive, est perturbé par la présence de sodium. La séparation de ces deux éléments est réalisée sur résine Dowex 50 W 12, 200-400 « mesh » suivant le schéma de G. Aubouin et J. Laverlochere [2] : le sodium est élué en milieu HCl 0,2 N et le potassium en milieu 0,55 N.

L'activation de l'échantillon en vue du dosage du potassium est limitée à 10 mn. Le potassium étant présent en quantité relativement importante dans les plantes, on gagne du temps en réduisant la plante en cendres avant l'activation sans dépasser 450°C.

La séparation radiochimique dure trois heures, étant entendu que plusieurs dosages sont menés de front.

Par son extrême sensibilité et la possibilité d'opérer sur de petits échantillons, l'analyse par activation est donc appelée à jouer un rôle croissant en chimie végétale et en agronomie.

(*) Séance du 28 juin 1965.

[1] G. Aubouin, *Radiochim. Acta*, 1, 1963, p. 177-123.

[2] G. Aubouin et J. Laverlochère, *Séparations par résine échangeuses d'ions appliquées à l'analyse par radioactivation* (*Rapport C. E. A.* n° 2359, 1963).

[3] D. F. Covell, *Anal. Chemistry*, 31, n° 11, 1959, p. 1785-1790.

[4] H. L. Helwig, J. K. Ashirama et E. R. Smith, *Separation of iron, cobalt, zinc and phosphorus on synthetic resine* (*U. C. R. L.* 2655, 1954).

[5] A. Lassieur, *Electroanalyse rapide*, Paris, Presses Universitaires, 1927.

(*Laboratoire de Biologie végétale,*
Centre d'Études nucléaires, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Précisions sur la composition du mucilage de Consoude.* Note de Mlle **Madeleine Pinkas**, Mme **Lucienne Bézanger-Beauquesne** et M. **Francis Trotin** (1), présentée par M. René Souèges.

Le mucilage de racine de Grande Consoude, essentiellement formé par un polymère du fructose, comporte d'autres constituants organiques, cellulose, acide uronique, cétose, aldoses, qui ont été caractérisés et dosés.

Les travaux de Belval et Evin, puis de Bourdu (2) sur le métabolisme glucidique des Borraginacées attribuent à la racine de Consoude une teneur en glucides de 51 % de l'organe sec, à savoir : sucres réducteurs et saccharose, glucofructosanes et fructosanes (67 % des sucres totaux), amidon et dextrines. Nous avons étudié le mucilage de cette racine, responsable des propriétés émollientes, pour voir s'il s'apparentait aux polyosides complexes, souvent uroniques, que représentent beaucoup de mucilages déjà examinés.

Préparation du mucilage. — Les racines pulvérisées sont soumises à une macération de 24 h dans 15 fois leur poids d'eau distillée. La solution obtenue est additionnée de 5 fois son volume d'alcool à 95°. On obtient un précipité de mucilage brut qu'on isole par centrifugation au bout de 24 h (Rdt 18 à 20 % de la poudre à 8,6 % d'humidité).

Le mucilage brut est dissous dans le minimum d'eau froide. On centrifuge et ajoute au surnageant un gros excès d'alcool absolu (12 à 13 fois son volume) qui précipite le mucilage purifié dont la poudre est de couleur gris clair (Rdt 25 à 40 %). Il ne renferme que des traces de protéines.

1. Caractérisation des constituants. — Beaucoup de déterminations nécessitent l'hydrolyse du mucilage par de l'acide sulfurique à 4 % (p/v). Pour éviter la destruction partielle des oses libérés, dont certains sont fragiles, on maintient une dizaine de jours à l'étuve à 37°, puis 15 mn au bain-marie bouillant après filtration. L'hydrolysat est neutralisé à froid par du carbonate de baryum; on centrifuge, lave le résidu, ajoute les eaux de lavage au surnageant et concentre sous pression réduite.

Les oses et acides uroniques sont recherchés dans le mucilage avant et après hydrolyse par chromatographie, avec du papier Whatman n° 3 et, suivant les cas, l'un de ces quatre solvants :

(1) butanol/acide acétique/eau (4/1/5);
(2) alcool isoamylique/pyridine/eau (7/7/2);
(3) pyridine/butanol/eau (5/9/4);
(4) acide formique/acide acétique/acétate d'éthyle/eau (1/3/18/4).

La révélation se fait par trempage du chromatogramme dans une solution alcoolique d'acide phtalique et d'acide para-aminohippurique et séchage consécutif à l'étuve vers 70-80° pendant 15 à 30 mn. On observe des colorations variables : jaune brun (hexoses), rose (pentoses, acides uroniques et osuroniques), jaune (méthylpentoses). Les cétoses sont repérés sélecti-

vement par la réaction à l'urée chlorhydrique qui fournit, dans les mêmes conditions de chauffage, une teinte bleu vert.

1° *Fraction uronique.* — La réaction de Tollens au naphtorésorcinol, effectuée sur le mucilage lui-même, est à peine positive. Mais la réaction au carbazole, plus sensible, réalisée selon la technique de Montreuil et Spik ([3]), engendre une coloration pourpre dont le maximum d'absorption se situe à 530 mμ, comme pour la glycurone et l'acide glycuronique d'un hydrolysat de gomme arabique. Ayant ainsi conclu à la nature uronique du mucilage, nous avons appliqué à un hydrolysat fortement concentré une technique inspirée de celle de Roudier ([4]) : chromatographie dans le solvant (3), pendant 48 h, qui élimine les oses et laisse au voisinage du point de départ les dérivés uroniques qu'on développe par le solvant (4). Leur révélation fait apparaître une tache rose pâle dont le R_f est supérieur à celui des acides galacturonique et glycuronique témoins.

2° *Oses.* — *a.* La caractérisation des aldoses se fait par le procédé chromatographique décrit plus haut.

On constate la présence d'une petite quantité de pentose. Avec le solvant (2) les R_f se placent comme suit : xylose, 0,54; arabinose, 0,47; pentose du mucilage, 0,48.

Il s'agit probablement d'arabinose. De fait, l'addition de xylose à l'hydrolysat donne naissance à deux taches distinctes, celle d'arabinose à un spot unique. Quant aux méthylpentoses, ils n'existent qu'à l'état de traces infimes, difficilement visibles dans leur zone de migration, un peu au-delà des pentoses.

Les chromatogrammes confirment aussi la présence de glucose, dont la preuve la plus convaincante est la réaction positive à la glucose-oxydase. Après fermentation par la levure de boulangerie, qui élimine fructose et glucose, on met en évidence par le solvant (2) une très faible quantité d'un ose correspondant au galactose : glucose, 0,36; galactose, 0,29; aldohexose du mucilage, 0,28.

Ici encore, l'apport de galactose a pour effet de renforcer la tache considérée, alors que le glucose s'en distingue nettement.

b. Deux cétoses peuvent être décelés par révélation à l'urée chlorhydrique. Le fructose, comme prévu (fructosane) est extrêmement abondant. Son R_f, très voisin de ceux des autres cétoses, ne permet pas de l'identifier. Par contre, on vérifie aisément sa nature fermentescible, et sa phénylosazone, F 222° après recristallisation dans un mélange d'acétone et de benzène, est identique à celle du fructose de référence (épreuve du mélange).

Un autre cétose beaucoup plus mobile est visible sur les chromatogrammes Sa vitesse de migration est la même que celle du cétose entrevu par l'un de nous ([5]), dans la gomme de *Sterculia* où Hirst et ses coll. ([6]) l'ont désigné plus tard sous le nom de rhamnocétose. A notre avis, il s'agit d'un artefact provenant d'une transformation partielle du fructose : celui-ci, soumis

au même traitement, l'engendre effectivement, à la différence des aldoses du mucilage.

Notons que ce mucilage ne contient, avant hydrolyse, que des traces de saccharose, glucose et fructose.

2. DOSAGE DES CONSTITUANTS. — Il est effectué, autant que possible, sur le mucilage lui-même et rapporté, dans tous les cas, à son poids sec.

1° *Fraction uronique.* — Le dosage, réalisé par décarboxylation suivant la méthode de Lefèvre et Tollens, indique 5,1 % d'acides uroniques.

2° *Oses.* — *a.* Constituant la majeure partie du mucilage, les cétoses ont été dosés par la méthode colorimétrique au résorcinol que Mc Rary et Slattery ont appliquée aux fructosanes (7) : il en existe 68 %.

b. En raison de sa complexité, l'hydrolysat ne peut donner lieu à des déterminations quantitatives utilisables en ce qui concerne les aldoses ou le réducteur total. Seul, le glucose y est évalué à 1,5 % au plus par la technique à la glucose-oxydase. Le procédé pondéral au phloroglucinol permet de doser directement dans le mucilage 1,6 % de pentoses (arabinose). Le galactose ne figure qu'à l'état de traces.

3° *Autres déterminations.* — *a.* Par la semi-microméthode de Zeisel à l'acide iodhydrique on décèle dans le mucilage 1,2 % de méthoxyles, ce qui, pour une teneur de 5,1 % en acides uroniques, peut suggérer la présence d'acide méthylglycuronique. La tache rose très pâle correspondant à l'acide uronique est situé sur le chromatogramme de l'hydrolysat entre ceux de l'acide glycuronique et de la glycurone; bien que cette zone soit celle de l'acide méthylglycuronique tel qu'on l'observe avec un hydrolysat de paille, aucune présomption ne peut être formulée.

Quant à l'hydrolyse elle-même, effectuée à 37° pour éviter l'altération du fructose, l'étude de sa cinétique n'apporte rien de significatif.

b. Les mucilages contenant souvent une grande quantité de cellulose, nous l'avons dosée par la méthode de Kurschner et Hoffer où la lignine éventuelle est éliminée par l'acide nitrique en milieu alcoolique à chaud. Il y en a 16,9 %, ce qui est relativement peu si l'on compare aux taux atteints par certains mucilages de graines : 33 % pour la graine de Cognassier, 43 % pour celle de Moutarde blanche.

c. L'échantillon analysé fournit 10,2 % de cendres.

Le tableau suivant indique les résultats quantitatifs obtenus dans l'analyse du mucilage de Consoude :

Acide uronique (méthylglycuronique?)	5,1 %
Fructose	68
Glucose	1,5
Galactose	Traces
Arabinose	1,6
Méthoxyle	1,2
Cellulose	16,9
Cendres	10,2

Les nombres ci-avant ne tiennent pas compte, bien entendu, des condensations moléculaires existant dans le mucilage intact.

On voit, une fois de plus, combien les mucilages sont complexes. Les nombreux glucides qui les composent, si variables en nature et en quantité, traduisent bien le caractère fantaisiste de leur formation aux dépens des parois cellulaires.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Claudine Delahay.

(2) J. Bourdu, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 153.

(3) J. Montreuil et G. Spik, *Microdosage des glucides, Méthodes colorimétriques de dosage des glucides totaux*, Lille, 1963.

(4) A. Roudier et H. Gillet, *Bull. Ass. techn. Ind. papet.*, 1961, p. 432.

(5) L. Beauquesne, *Gommes et mucilages des* Malvales, *La gomme de* Sterculia (*Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1946).

(6) E. L. Hirst, L. Hough et J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3145.

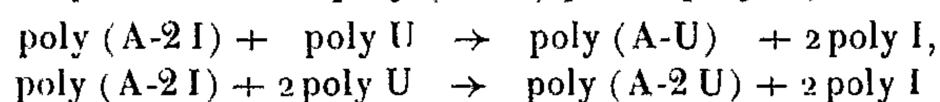
(7) W. L. Mc Rary et M. C. Slattery, *J. Chem. Soc.*, 157, 1945, p. 161.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, place de Verdun, Lille, Nord.*)

BIOCHIMIE. — *Étude des réactions de déplacement entre polyribonucléotides à l'aide du bromhydrate d'éthidium (BET). Mise en évidence du déplacement du poly* (A-2 I) *par le poly U.* Note (*) de MM. **Jean-Bernard Le Pecq** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La fixation différentielle de bromhydrate d'éthidium (BET) sur les polyribonucléotides permet de mettre en évidence les réactions de déplacement entre polyribonucléotides.

La réaction de déplacement du poly (A-2 I) par le poly U,



$$\text{poly (A-2 I)} + \text{poly U} \rightarrow \text{poly (A-U)} + 2\,\text{poly I},$$
$$\text{poly (A-2 I)} + 2\,\text{poly U} \rightarrow \text{poly (A-2 U)} + 2\,\text{poly I}$$

est ainsi caractérisée.

Nous avons montré, dans une Note précédente [1] que la fluorescence du BET est très notablement augmentée après fixation sur certains polyribonucléotides à structure secondaire organisée.

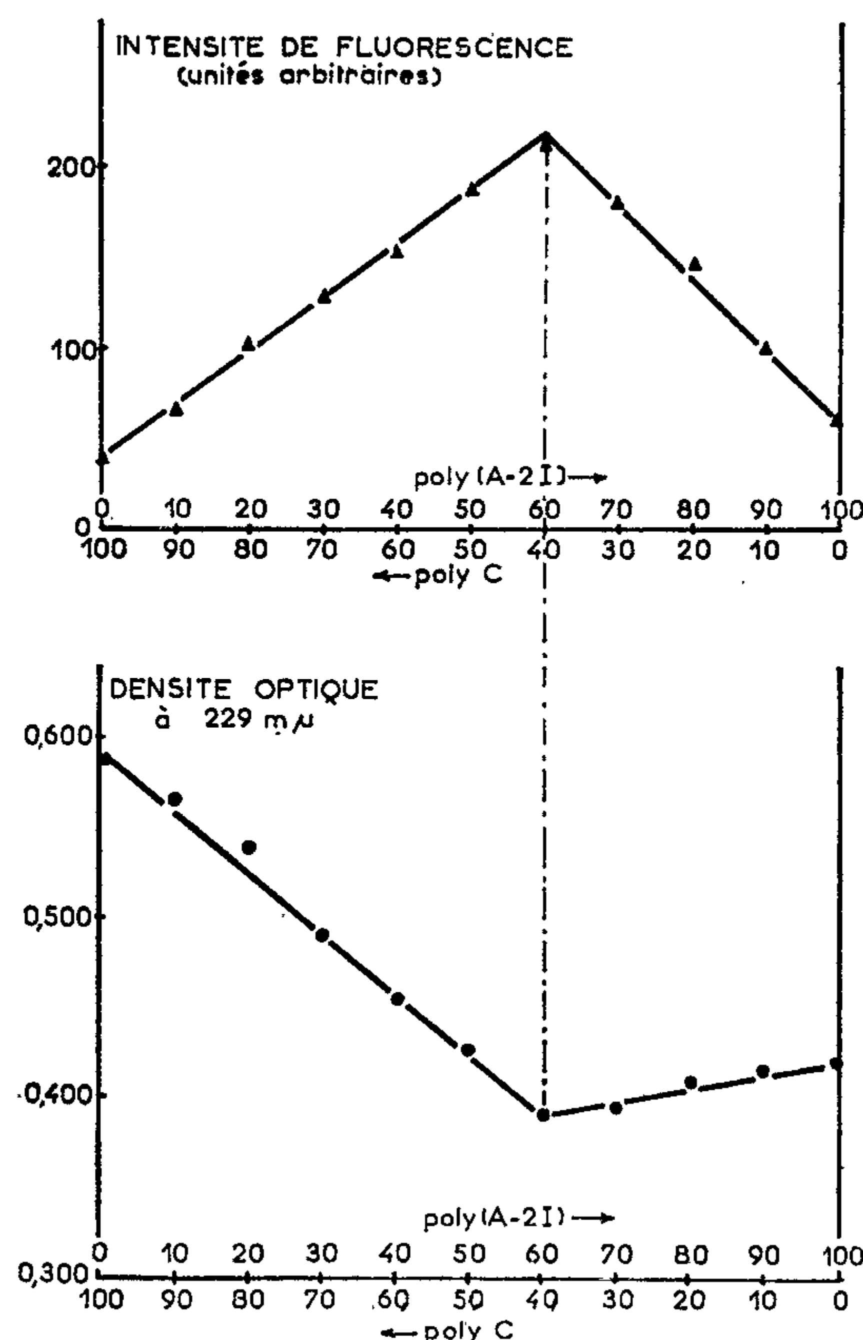
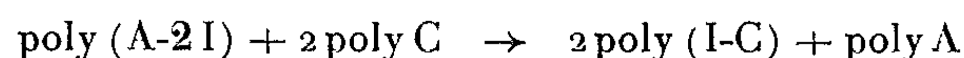


Fig. 1. — Réaction entre le poly (A-2 I) et le poly C.

La concentration exprimée en nucléotide total est environ 10^{-4} M pour le poly (A-2 I) et le poly C.

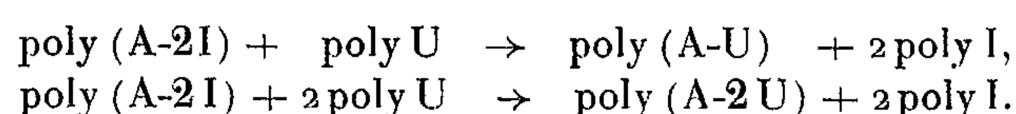
Les solutions sont en 0,1 M ClNa tampon phosphate 0,02 M, pH 6,9. Les mesures sont faites à la températures du laboratoire.

Cette propriété peut être utilisée pour mettre en évidence des réactions d'hybridation entre polyribonucléotides de synthèse. Elle permet de suivre la réaction de déplacement déjà décrite par Sigler et coll. [2] :



$$\text{poly (A-2 I)} + 2\,\text{poly C} \rightarrow 2\,\text{poly (I-C)} + \text{poly A}$$

et de mettre en évidence une réaction de déplacement entre le poly (A-2 I) et le poly U :



$$\text{poly (A-2I)} + \text{poly U} \rightarrow \text{poly (A-U)} + 2\,\text{poly I},$$
$$\text{poly (A-2 I)} + 2\,\text{poly U} \rightarrow \text{poly (A-2 U)} + 2\,\text{poly I}.$$

Les conditions expérimentales sont identiques à celles précédemment décrites [1]. Le poly (A-2 I) est utilisé 24 h après sa préparation à partir

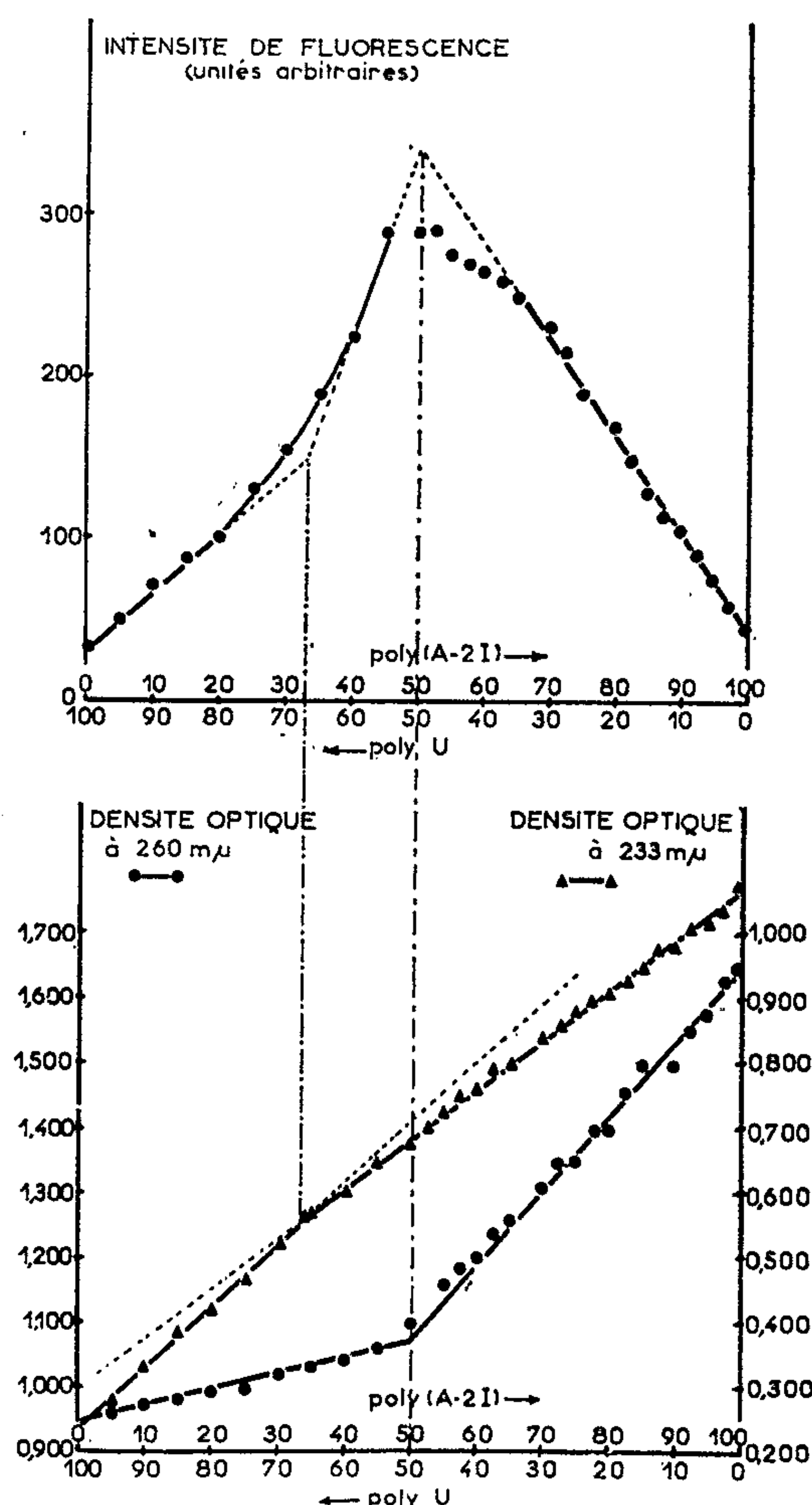


Fig. 2. — Mise en évidence d'une réaction de déplacement entre poly (A-2 I) et poly U par la méthode des variations continues.

La concentration exprimée en nucléotide total est environ 10^{-4} M pour le poly U et $3 \cdot 10^{-4}$ M pour le poly (A-2 I).

Les mesures de densité optique sont effectuées 72 h après le mélange des deux polyribonucléotides. Ces solutions sont ensuite diluées à moitié avec une solution de BET à 40 μg/ml pour la mesure de l'intensité de fluorescence. Toutes les solutions sont en 0,2 M ClNa, Tris HCl 0,2 M, pH 7,4. Les mesures sont faites à la température du laboratoire.

de solutions de poly A et de poly I en milieu 0,2 M ClNa, tris HCl 0,2 M, pH 7,4. Le spectre d'absorption de la solution permet d'assurer que la réaction entre le poly A et le poly I est totale.

Résultats. — La figure 1 montre les résultats obtenus dans le cas de la réaction entre le poly (A-2 I) et le poly C. Au point d'équivalence les concentrations de poly I et de poly C sont identiques, environ $0,4.10^{-4}$ M. La figure 2 montre les résultats obtenus pour la réaction entre le poly (A-2 I) et le poly U. Il existe deux points d'équivalence correspondant aux

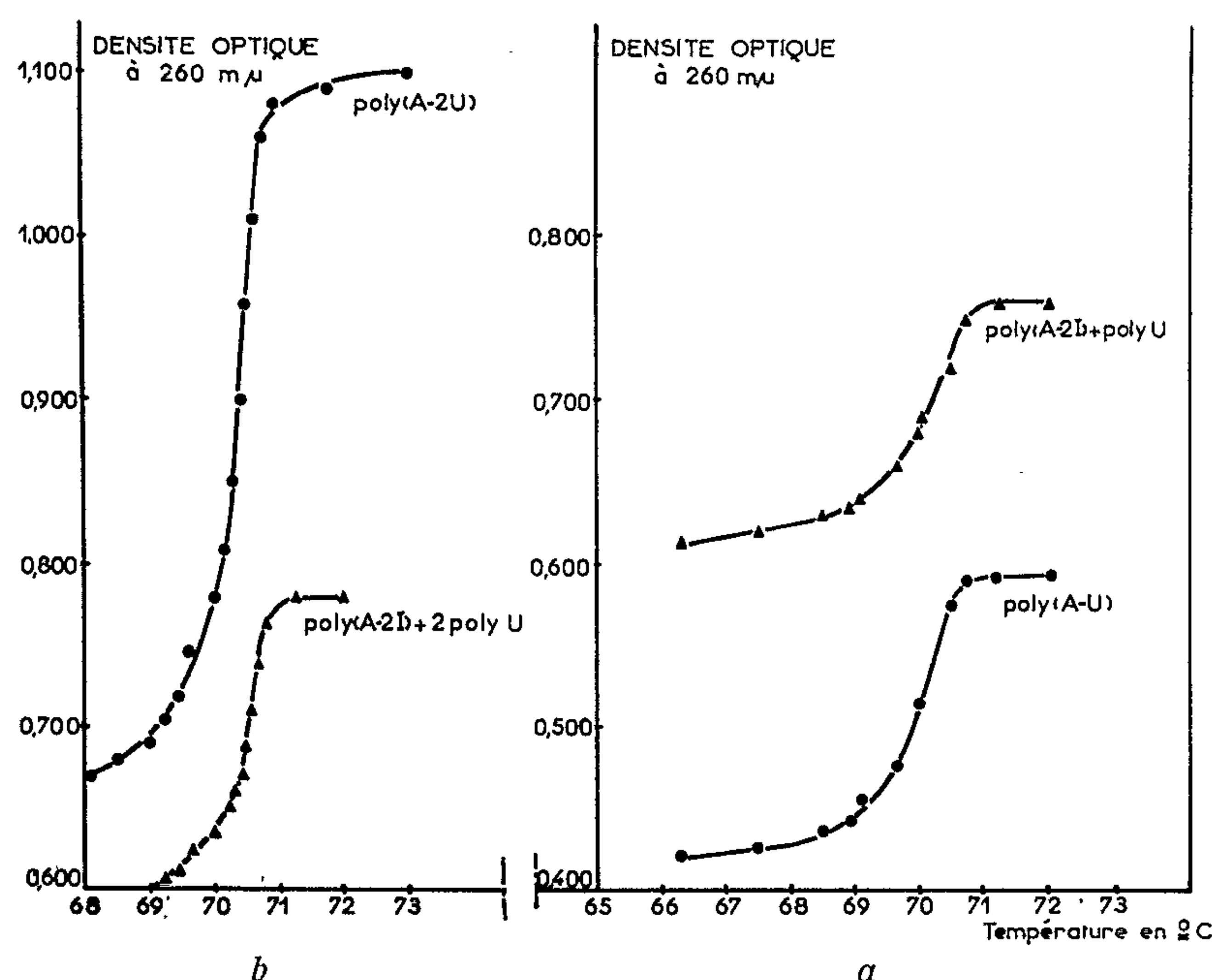


Fig. 3. — Courbes de dénaturation thermique comparée.

(*a*) (*à droite*) : Produit de la réaction [poly (A-2 I) + poly U] et poly (AU), la concentration de la somme des nucléotides A + U est dans les deux cas identique ($0,5.10^{-4}$ M).

(*b*) (*à gauche*) : Produit de la réaction (A-2 I) + 2 poly U) avec poly (A-2 U), la concentration de la somme des nucléotides A + U est deux fois plus grande pour poly (A-2 U) que pour le produit de la réaction poly [(A-2 I, + 2 poly U]. Toutes les solutions sont en 0,2 MClNa, 0,2 M tampon tris HCl, pH 7,4.

mélanges de composition (1 A-1 U) et (1 A-2 U). Les courbes de fusion des produits de la réaction poly (A-2 I) + poly U et poly (A-2 I) + 2 poly U sont comparées, sur la figure 3, aux courbes de fusion du poly (A-U) et poly (A-2 U).

Discussion. — La fixation du BET sur le complexe à deux brins poly (I-C) est très différente de celle de ce même colorant sur le complexe à trois brins poly (A-2 I); on peut donc suivre facilement la réaction de déplacement du poly (A-2 I) par le poly C.

Trois arguments permettent de démontrer la réaction de déplacement du poly (A-2 I) par le poly U.

A. L'augmentation de fluorescence observée ne peut s'expliquer que par la production du poly (A-U) et poly (A-2 U), seuls complexes actuellement connus capables, dans nos conditions expérimentales, de se former et d'augmenter la fluorescence du BET. D'ailleurs les diagrammes de fluorescence obtenus à partir des mélanges poly (A-2 I) + poly U sont presque superposables aux diagrammes obtenus à partir des mélanges poly A + poly U (1).

B. Existence de deux points d'équivalence pour des mélanges poly (A-2 I) + poly U de composition 1 A-1 U et 1 A-2 U.

C. Identité entre les courbes de fusion du poly (A-2 U) et du poly (A-U) et celles des produits de la réaction poly (A-2 I) + poly U aux deux points d'équivalence.

Les légers écarts notés, à proximité de ces points d'équivalence, entre la fluorescence des produits des réactions poly A + poly U et poly (A-2 I) + poly U avec le BET s'expliquent, selon toute vraisemblance, par le fait que la réaction n'est pas totale ou que l'équilibre n'est pas encore atteint du fait de la lenteur de la réaction.

En conclusion, l'intérêt du BET pour la mise en évidence des réactions d'échange entre polyribonucléotides résulte :

a. de l'extrême sensibilité des mesures fluorométriques : dans le cas présent, les mesures de densité optique seules ne permettent pas de suivre les réactions entre le poly (A-2 I) et le poly U, dans les premières heures qui suivent le mélange de ces polymères;

b. de la spécificité de l'interaction de ce colorant vis-à-vis des polynucléotides de synthèse à structure secondaire organisée, notamment vis-à-vis des polyribonucléotides à deux brins.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mlle M. de Traversay et avec l'aide de la D.R.M.E.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. B. Le Pecq et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7033.
(2) P. B. Sigler, D. R. Davies et H. Todd Miles, *J. Mol. Biol.*, 7, 1962, p. 709.
(3) J. Massoulié, R. Blacke, L. Klotz et S. Fresco, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3104.

(*Unité de Physicochimie et Unité de Biochimie et Enzymologie, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

BIOCHIMIE. — *Rapport entre la nature de la trame fibreuse et le taux d'incorporation d'aminoacides marqués dans différents types de tissu conjonctif* (1). Note (*) de M. **Ladislas Robert** et Mme **Janine Parlebas**, présentée par M. Bernard Halpern.

Nous étudions l'incorporation de la glycine-2-^{14}C dans les protéines solubles et insolubles de trois types différents de tissu conjonctif : la cornée, la sclérotique et le tendon. Chaque tissu étudié possède son type d'incorporation caractéristique. Des différences significatives existent entre l'activité spécifique du collagène, de la KGAG et des protéines solubles de la cornée et du tendon, incubés dans des conditions identiques. La sclérotique occupe une position intermédiaire entre ces deux types de tissu conjonctif. Il semble exister une corrélation entre le type d'incorporation et la microarchitecture de la trame fibreuse de ces tissus. Nous définissons des paramètres, dérivés de ces études métaboliques, permettant de caractériser l'activité fibrogénétique des cellules mésenchymateuses dans les différents types de tissu conjonctif.

En schématisant, on peut définir quatre grands types de macromolécules entrant dans la composition de divers tissus conjonctifs : 1° le collagène; 2° l'élastine; 3° les mucopolysaccharides acides; 4° les glycoprotéines de structure.

Il existe des macromolécules de type intermédiaire, comme le kératosulfate et chacun des quatre groupes de macromolécules énumérées comprend plusieurs sous-groupes. Il semble néanmoins justifié de proposer comme hypothèse de travail, l'existence de mécanismes de régulation métabolique rendant les cellules mésenchymateuses capables de varier la microarchitecture de la trame fibreuse élaborée en modifiant la qualité et surtout la quantité relative de ces quatres types de macromolécules synthétisées. Le but d'une telle hypothèse est de proposer des schémas conceptuels propices à une vérification expérimentale directe. L'intérêt de ces concepts serait d'élucider les mécanismes biochimiques de l'histogenèse et de la morphogenèse.

Nous avons récemment proposé une telle hypothèse [(2), (3)] qui permet de faire un certain nombre de prédictions dont la vérification expérimentale semble techniquement abordable. Selon cette hypothèse il existerait une coordination entre le taux de synthèse des glycoprotéines de structure et du collagène. La quantité relative de ces deux types de molécules déterminerait, dans une certaine mesure, les propriétés physicochimiques des fibres de collagène déposées par les fibroblastes.

La première étape dans la vérification de cette hypothèse est l'étude des facteurs qui influencent la cinétique de la biosynthèse de ces deux types de macromolécules. Nous avons récemment montré que des cornées de Veau et de Lapin incorporent des aminoacides et du glucose marqués dans les protéines solubles et insolubles du stroma [(2), (4)]. La méthode de « dissection chimique » de la cornée que nous avons proposée (4) permet l'étude de l'incorporation dans le collagène soluble et insoluble et dans

les glycoprotéines qui les accompagnent. Nous avons appliqué cette même méthode d'extraction fractionnée à trois types de tissu conjonctif, la cornée, le tendon et la sclérotique de Lapin, incubés au préalable pendant 4 h à 37°C dans les conditions déjà décrites ([1]), avec de la glycine-2-^{14}C.

Les cornées ont été incubées individuellement; les sclérotiques et les tendons (de muscles flexeurs et extenseurs des pattes) ont été nettoyés des couches extérieures par grattage et coupés en petits morceaux de 2×3 mm environ.

Après 4 h d'incubation on soumet ces tissus aux lavages et extractions successives avec :

1° mélange de Krebs-Ringer, puis l'entraîneur « froid » (glycine 1 %) et NaCl 0,9 %;

2° tampon tris-citrate, 1 M en CaCl (extrait CTC), pH 7,5;

3° acide trichloracétique 2,7 % à 90°C (extrait TCA);

4° urée 8 M,

comme il a été décrit [([3]), ([4])].

Ces deux dernières opérations sont effectuées sur le stroma insoluble dans le tampon CTC et sur la fraction de « collagène soluble brut » (fraction CSC) qui précipite au cours de la dialyse de l'extrait CTC. L'extrait TCA contient le collagène (transformé en gélatine dégradée), l'extrait d'urée contient les glycoprotéines de structure.

Le tableau I montre l'activité spécifique de ces fractions isolées de la cornée, de la sclérotique et du tendon.

TABLEAU I.

Activité spécifique des différents extraits de trois types de tissu conjonctif, après 4 h d'incubation à 37° C.

Chaque cornée ou morceau de tendon et de sclérotique est incubé dans 4 ml de milieu de Krebs-Ringer-phosphate, avec 1,0 μM des 20 aminoacides et 10 μM d'ATP et 5 μC de glycine-2^{14}C (= 1,64 μM). Après incubation, lavage et extraction ([1]). Les extraits sont longuement dialysés avant le comptage.

Tissu et nombre de déterminations.	Activité spécifique (des min/mg protéine) (*). Protéines solubles (**). Milieu et lavage.	Protéines solubles (**). Extrait CTC.	Collagène soluble brut. Extr. TCA.	Collagène soluble brut. Extr. urée.	Collagène soluble brut. R (***).	Stroma insoluble. Extr. TCA.	Stroma insoluble. Extr. urée.	Stroma insoluble. R.
Cornée (10).......	5 130 ± 1080	**244 ± 87** (****)	**104 ± 14**	111 ± 15	1,06	**90 ± 18**	**196 ± 18**	2,18
Sclérotique (4)....	4 290 ± 930	520 ± 216	125 ± 64	–	–	**122 ± 9**	428 ± 175	3,5
Tendon (4).......	688 ± 3 700	1350 ± 520	210 ± 34	133 ± 38	0,63	202 ± 20	763 ± 128	3,78

(*) Moyenne ± écart type de la moyenne.

(**) Les dénominations et abréviations sont celles données dans ([3]) et ([4]) : CTC, extrait soluble obtenu avec un tampon tris-citrate-$CaCl_2$; extr. TCA, gélatine obtenue à partir du collagène soluble ou insoluble; extr. urée, les glycoprotéines de structure (kératoglycosaminoglycane, KGAG).

(***) R, rapport de l'activité spécifique de l'extrait d'urée et de l'extrait TCA.

(****) Les valeurs qui diffèrent d'une façon significative (taux de confiance 99 %) de celles du tendon sont en chiffres gras dans le tableau.

Les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs déterminations simultanées mais indépendantes. La comparaison statistique de ces moyennes montre que les différences entre les activités spécifiques des

extraits TCA (du collagène soluble et insoluble) et des extraits d'urée de la cornée et du tendon sont significatives. Il en est de même en ce qui concerne la différence entre les extraits TCA de la sclérotique et du tendon et l'extrait CTC de la cornée et le tendon.

Il semble donc logique de proposer le rapport des activités spécifiques des glycoprotéines de structure (extrait urée) et du collagène (extrait TCA) comme paramètre caractéristique du tissu mésenchymateux étudié. Ces rapports (R) sont aussi consignés dans le tableau I. La valeur de R pour le stroma insoluble de la cornée est nettement inférieure à celle de la sclérotique et du tendon.

Or, la transparence de la cornée est dans une grande mesure conditionnée par l'arrangement spécifique des fibres de collagène du stroma [(5), (6)]. Ces mêmes fibres forment des structures denses, irrégulières dans la sclérotique et des épais faisceaux longitudinaux et parallèles dans le tendon.

Il est permis de penser que ces différences de structure soient en rapport avec le type de métabolisme des protéines fibreuses de ces tissus et traduisent ainsi l'équivalent métabolique d'une différenciation de la trame fibreuse.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Travail effectué avec l'aide du grant NB-04693 du National Institute of Health, Bethesda Md. U. S. A. et du C. N. R. S.

(2) L. ROBERT et B. ROBERT, *Médecine et Hygiène* (Genève), 23, 1965, p. 205.

(3) L. ROBERT, J. PARLEBAS et B. ROBERT, in *Structure and Function of Connective and Skeletal Tissue* (*N. A. T. O.-Symposium*, éd. Tristram, Butterworth, Pub. London, 1965) (sous presse).

(4) L. ROBERT et J. PARLEBAS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1965 (sous presse).

(5) M. A. JAKUS, *in* G. K. SMELSER, *The Structure of the Eye*, Academic Press, New York, London, 1961, p. 343.

(6) D. M. MAURICE, *in* H. DAVSON, *The Eye*, Academy Press, New York, London, 1962, p. 289.

(Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M. et de l'Association Claude Bernard,
96, *rue Didot, Paris,* 14e.)

BIOCHIMIE. — *Existence d'une régulation biochimique de l'éclosion des gemmules chez les Spongillides.* Note (*) de M. **Raymond Rasmont**, transmise par M. Paul Brien.

Durant leur croissance, les Spongillides libèrent dans le milieu une substance qui inhibe l'éclosion des gemmules. Cette substance est thermolabile et dialysable. On peut la doser par rapport à son activité biologique et la concentrer par évaporation sous vide. L'isolement de cette substance, que nous proposons d'appeler, à titre provisoire, « gemmulostasine » est actuellement entrepris.

On sait que les éponges d'eau douce des régions tempérées produisent des germes pluricellulaires asexués, les gemmules, dont le rôle est, bien plus que de propager l'espèce, d'en assurer la pérennité en éclosant au printemps suivant. Pour que cette fonction soit assurée, il importe que les gemmules n'éclosent pas sitôt formées, à un moment où, cependant, les conditions écologiques sont favorables à l'éclosion. Dans certaines espèces, ce blocage temporaire est assuré, au moins partiellement, par un mécanisme de diapause [R. Rasmont, ([1])]. L'espèce *Ephydatia fluviatilis* Vejd. pourtant, produit des gemmules qui échappent totalement à la diapause et le problème se posait de savoir comment le blocage préhivernal du développement était réalisé dans ce cas.

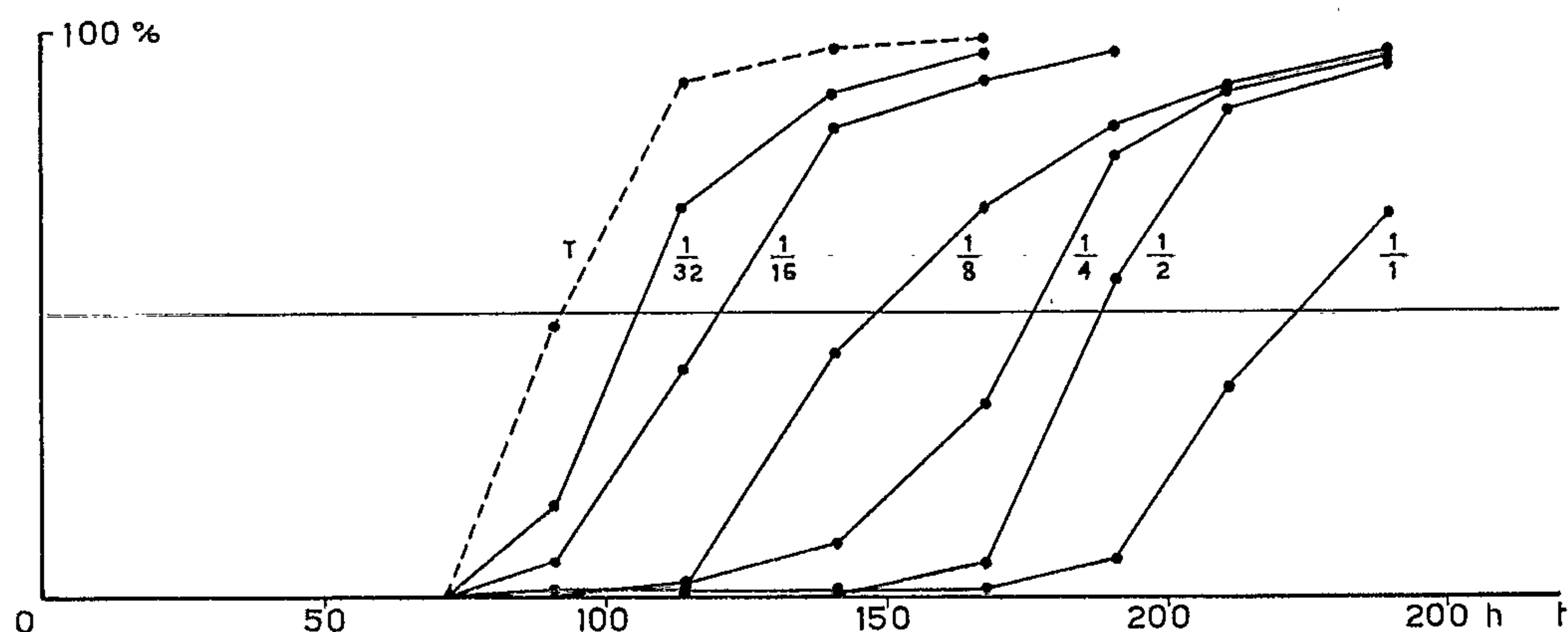
Certaines observations faites à l'occasion d'expériences portant sur des problèmes connexes nous avaient suggéré l'hypothèse que dans cette espèce, les éponges en croissance sécréteraient quelque agent chimique, susceptible de diffuser dans le milieu et d'inhiber le développement des gemmules, tant au dehors de l'éponge qu'en son sein même [R. Rasmont ([4])]. Parallèlement, des observations du même type ont amené E. Kilian ([1]) à émettre la même hypothèse.

Des expériences directes nous ont permis d'en établir la justesse.

Le principe de ces expériences est des plus classiques. Nous préparons une culture de Spongillides, en boîtes de Pétri, à partir de gemmules, suivant une technique déjà décrite [R. Rasmont ([3])]. Après un certain temps, le milieu de ces cultures, que nous appellerons « milieu conditionné », est prélevé et filtré sur filtre bactériologique. L'activité inhibitrice de ce milieu conditionné est contrôlée en y incubant des gemmules, dont on suit le pourcentage d'éclosions en fonction du temps et par comparaison avec un lot de gemmules incubées dans du milieu frais.

A titre d'exemple concret, nous pouvons citer notre première expérience réalisée dans ce sens. Le milieu conditionné provenait de boîtes de Pétri contenant chacune 50 éponges issues elles-mêmes chacune de 6 gemmules. Il avait été prélevé au 14e jour de la culture, après que les éponges eussent été nourries aux 10e, 11e et 12e jours avec des *Escherichia coli* tuées, à raison de 100 μg d'azote total par boîte et par nourrissement.

Des gemmules d'*Ephydatia* ont alors été incubées, soit dans ce milieu conditionné, préalablement filtré, soit dans du milieu frais, toujours à 20°C. Deux lots de 100 gemmules étant observées dans chaque condition, nous avons obtenu, dans le milieu conditionné, 0 % de germinations après 16 jours d'incubation et dans le milieu frais, 99 % après 4 jours. Chaque fois que cette expérience a été reprise, elle a donné le même résultat qualitatif. Cependant, si l'on désire passer de cette première constatation à une étude plus fine, quantitative, du mécanisme de cette inhibition, il devient nécessaire de disposer d'une technique de dosage de l'inhibiteur.



Représentation en fonction du temps des pourcentages cumulés de germination à 20°C, de sept séries de trois lots de 50 gemmules d'*E. fluviatilis*, incubées respectivement dans un milieu témoin (courbe en traits interrompus) et dans un milieu conditionné à diverses dilutions (courbes en traits pleins).

On voit que, le temps de germination à 50 % dans le milieu témoin étant de 93 h, c'est une dilution comprise entre 1/2 et 1/4 qui assurerait le doublement de ce temps.

La manière la plus simple de réaliser un tel dosage nous a paru être de le baser sur les propriétés biologiques mêmes que manifeste l'inhibiteur. Nous pouvons comparer entre elles les courbes exprimant les pourcentages de germination de gemmules-tests en fonction du temps, dans divers milieux supposés contenir diverses concentrations d'inhibiteur. Pour autant que la concentration d'inhibiteur dans un milieu donné ne soit pas trop grande, son action s'y manifeste, non par un blocage total mais par un ralentissement de la germination, se traduisant par un déplacement de la courbe caractéristique. Ce déplacement peut lui-même être caractérisé par la variation de grandeur d'une variable : le temps de germination à 50 %. Nous pouvons dès lors mesurer l'activité inhibitrice d'un milieu conditionné par le rapport entre le temps de germination à 50 % de gemmules dans ce milieu et dans un milieu témoin, non conditionné, toutes choses égales d'ailleurs.

Ceci nous amène à définir l'unité de concentration de l'inhibiteur comme étant la concentration qui double le temps de germination à 50 % de

gemmules de référence, par rapport à la valeur de ce temps dans le milieu témoin.

Techniquement, le dosage est effectué de la manière suivante :

A partir du milieu où nous voulons doser l'inhibiteur, nous réalisons des dilutions successives à $1/1$, $1/2$, ..., $1/2^n$. Dans chacune de ces dilutions, ainsi que dans le milieu témoin, nous incubons un certain nombre de gemmules, généralement trois lots de 50. De 24 en 24 h, nous déterminons le pourcentage de germinations dans chaque condition. Sur les courbes exprimant ces pourcentages en fonction du temps, nous pouvons interpoler le temps de germination à 50 % pour chaque milieu. Nous pouvons enfin, par une seconde interpolation, déterminer quelle dilution du milieu à éprouver eût entraîné un doublement du temps de germination à 50 % par rapport au témoin.

La figure montre une série de courbes obtenues dans un tel dosage.

Cette technique étant acquise, nous avons entrepris d'étudier certaines propriétés de l'inhibiteur.

Nous avons vérifié l'hypothèse exprimée précédemment [R. Rasmont ([4])] suivant laquelle la production d'inhibiteur serait plus intense dans une éponge nourrie que dans une éponge affamée et décroîtrait chez cette dernière avec la durée du jeûne. Nous avons constaté, d'autre part, que l'activité inhibitrice d'un milieu conditionné diminue après chauffage. Un milieu contenant au départ 2,5 unités d'inhibiteur n'en contiendra plus, s'il est chauffé pendant 10 mn, que 2,0, 1,7 et 1,2 unités suivant que la température a été de 45, 60 et 75°C. Après 10 mn d'ébullition, l'activité inhibitrice du milieu n'est plus dosable.

Enfin, en collaboration avec A. Weisman et F. Rozenfeld, nous avons établi que l'inhibiteur peut être concentré par ébullition sous vide; qu'il dialyse au travers de membranes d'acétate de cellulose et que, parmi les trois espèces étudiées jusqu'ici de ce point de vue : *Spongilla lacustris*, *Ephydatia fluviatilis* et *E. mulleri*, il ne présente pas de spécificité.

Nous tâchons actuellement à produire l'inhibiteur en quantité qui permette de le caractériser chimiquement. En attendant que cette détermination soit possible et pour autant qu'il s'agisse d'une substance et non d'un groupe de substances, nous proposons de le dénommer « gemmulostasine ».

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) E. Kilian, *Zool. Beitr.*, (1), 10, 1964, p. 85-159.
([2]) R. Rasmont, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, (5), 86, 1961, p. 630-645.
([3]) R. Rasmont, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, (2), 91, 1961, p. 147-156.
([4]) R. Rasmont, *Devel. Biol.*, 8, 1963, p. 243-271.

(*Laboratoire de Zoologie générale* 1,
Université libre de Bruxelles, Belgique.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de* Zn^{++} *sur la biosynthèse induite des enzymes respiratoires chez la levure.* Note (*) de Mlle **Lisa Ohaniance** et Mme **Paulette Chaix**, transmise par M. Jean Roche.

La synthèse des enzymes respiratoires, induite par l'oxygène, est accélérée chez les levures récoltées en phase exponentielle de croissance anaérobie sur milieu carencé en Zn^{++}.

Les cellules de *Saccharomyces cerevisiæ* (Yeast Foam) cultivées en anaérobiose sont dépourvues de système respiratoire classique [(1), (2)] et en particulier des cytochromes $(a + a_3)$, b, c_1 et c. Elles contiennent un cytochrome dit b_1 (b_{553}, *Saccharomyces cerevisiæ* cultivé en anaérobiose) et des substances tétrapyrroliques dont une protoporphyrine-Zn ($\alpha = 582{,}5$) (3).

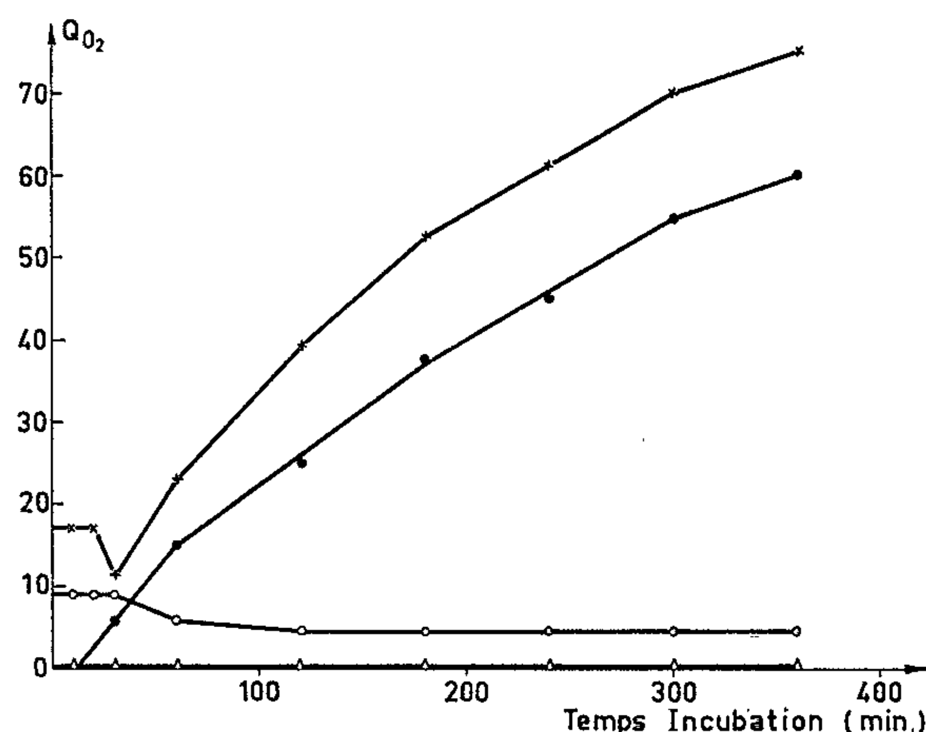


Fig. 1. — Accroissement de Q_{O_2} au cours de l'incubation en présence d'air en solution phosphate H_2KPO_4 (0,067 M) de levures récoltées en phase exponentielle de croissance (densité optique de la culture : 30 unités Coleman).

Milieu d'incubation sans glucose :

△——△——△ levures (+)-Zn; ○——○——○ levures (—)-Zn.

Milieu d'incubation + glucose (1 %) :

●——●——● levures (+)-Zn; ×——×——× levures (—)-Zn.

De telles cellules placées à l'état non proliférant, en présence de O_2 et de glucose, synthétisent tout leur système respiratoire après des temps d'incubation relativement courts [(1), (4)].

La question s'est posée de savoir quel rôle jouait la protoporphyrine-Zn dans ce phénomène d'adaptation.

Pour essayer d'y répondre, nous avons comparé l'évolution de la biosynthèse, induite par O_2, du système respiratoire, chez des levures provenant de cultures anaérobies sur 50 l de milieu synthétique additionné ou non d'ions Zn^{++}.

Ce milieu synthétique a la composition de celui précédemment décrit ([4]) sauf que la concentration en glucose n'est que de 50 g/l. Le milieu carencé en Zn^{++} est obtenu en supprimant l'addition de $ZnSO_4$. Toutes les récoltes ont été faites exactement au même stade de la phase exponentielle de croissance, sous courant d'azote U ($< 0{,}0005\ \%\ O_2$).

Le taux de croissance des levures cultivées sur le milieu contenant $SO_4Zn\ 7\ H_2O$ 0,715 mg/l [levures (+)-Zn], est $\mu = 0{,}5$; celui des levures cultivées sur le milieu non additionné de $ZnSO_4$ [levures (—)-Zn], est $\mu = 0{,}25$.

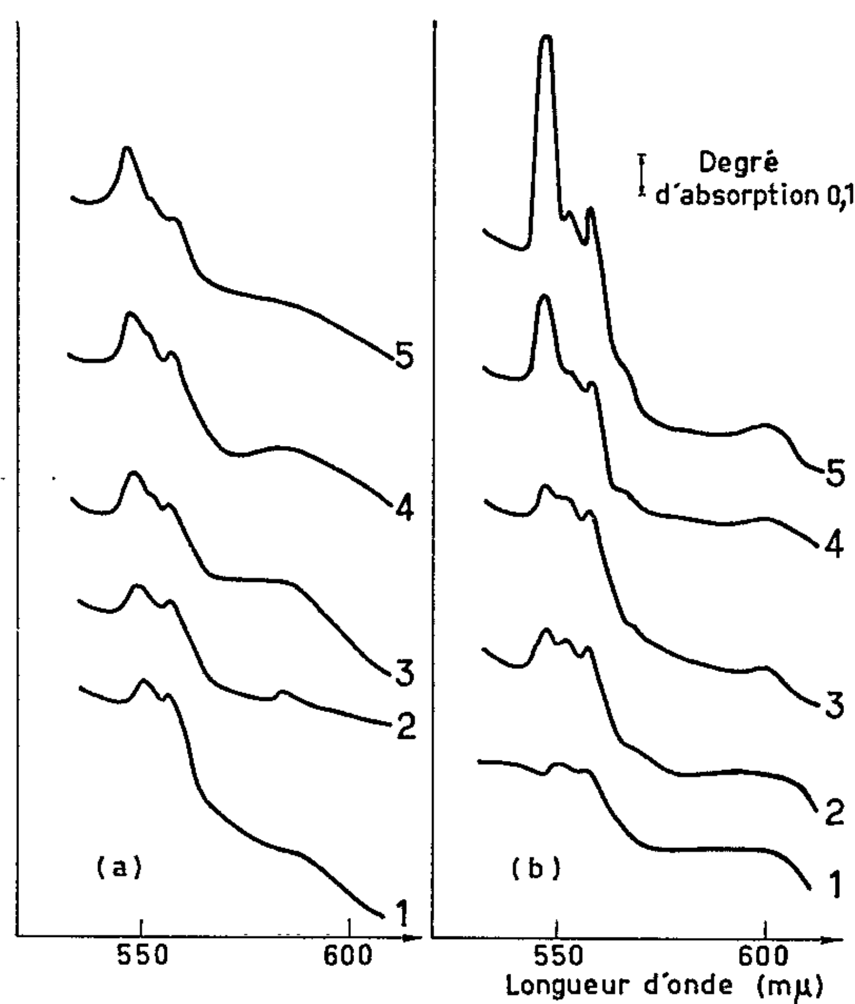


Fig. 2. — Spectres hématiniques à basse température (— 190°) de levures cultivées en anaérobiose sur milieu : (*a*) additionné de Zn^{++}; (*b*) non additionné de Zn^{++} et incubées en présence d'air en solution PO_4H_2K glucosée à 1 % : 1, au temps zéro de l'incubation; 2, après 30 mn; 3, après 60 mn; 4, après 3 h; 5, après 6 h d'incubation.

Nous avons déterminé, en fonction du temps d'incubation des levures (+)-Zn ou des levures (—)-Zn placées en présence d'oxygène dans une solution tampon de H_2KPO_4 additionnée ou non de glucose (1 %) :

— l'accroissement de la vitesse de respiration ($Q_{O_2} = \mu l\ O_2/h/mg$ poids sec) des cellules entières (*fig.* 1);

— l'accroissement de l'activité S-CR ([10]) des particules subcellulaires (tableau I);

— les variations du spectre hématinique des cellules entières, à basse température (*fig.* 2 et 3).

Quand les levures (+)-Zn ou (—)-Zn sont traitées par un inhibiteur de la synthèse protéique (cycloheximide : 10 μg/ml) ([5]), soit au moment de la récolte, soit au temps zéro de l'incubation, on peut constater que

leur spectre hématinique reste celui de levures récoltées pendant la phase exponentielle de croissance anaérobie, même si ces cellules sont soumises à une incubation de 6 h en présence d'air et de glucose.

Les résultats de nos expériences montrent que la synthèse des enzymes respiratoires chez les levures cultivées en anaérobiose sur un milieu carencé en Zn^{++} ($\mu = 0{,}25$) est toujours accélérée par rapport à celle de levures cultivées sur un milieu additionné de Zn^{++} ($\mu = 0{,}5$).

En particulier, les levures (—)-Zn incubées en absence de glucose (*fig.* 1 et 3, tableau I), sont capables d'effectuer une certaine synthèse de leurs enzymes respiratoires aux dépens de l'énergie fournie par leurs substrats endogènes alors que les levures (+)-Zn dans les mêmes conditions en sont incapables.

TABLEAU I.

Activité S-CR *de particules subcellulaires préparées à partir de :*
a. levures (+)-Zn; *b. levures* (—)-Zn, *au cours de leur adaptation respiratoire.*

Durée (h) de l'incubation des levures en présence d'oxygène et de glucose 1 %.	Activité S-CR des particules	
	a.	*b.*
0	0,20	1,67
0,5	0,45	3,55
3	1,05	6,95
6	8,00	29,00
6 (essai sans glucose)	0,15	6,50

Préparation des particules : *cf.* (8); toutefois, on a utilisé pour le broyage du tampon tris 0,025 M pH 8,5, et les particules ont été mises en suspension dans du tampon phosphate 0,05 M pH 7,3.

Le dosage de l'activité S-CR a été effectué à 28°. Le mélange réactionnel est le même que précédemment (8), mais NaN_3 3.10^{-3} a été substitué à KCN.

La suspension particulaire (correspondant à environ 200 μg de protéine par essai) est incubée pendant 10 mn en présence de succinate, et le temps zéro des mesures d'activité S-CR correspond à l'introduction du cytochrome *c* (9).

La réduction du cytochrome *c* (Industrie biologique française) a été suivie au spectrophotomètre Beckman, modèle D. U., à $\lambda = 550$ mμ (ε_{mM} red-ox = 21). Dans la cuve référence, le mélange réactionnel ne contient pas de succinate.

L'activité spécifique S-CR est définie comme étant le nombre de micromoles de cytochromes *c* réduit par minute et par milligramme de protéine.

Au cours de l'adaptation en présence de glucose (*fig.* 2, *b*), chez les levures (—)-Zn il apparaît, en plus des cytochromes $(a + a_3)$, b, c_1 et c, une bande située à 567 mμ, jamais mentionnée jusqu'ici à notre connaissance. Chez les levures (+)-Zn, la bande α du cytochrome $(a + a_3)$ n'est jamais nettement individualisée et la protoporphyrine-Zn se manifeste par sa bande à 582,5 mμ.

On peut envisager que l'inhibition de la synthèse des enzymes hématiniques par Zn^{++} dépende d'une compétition avec Fe^{++} au niveau de la ferrochélatase. Cette hypothèse cependant ne suffit probablement pas,

à elle seule, à expliquer l'effet inhibiteur de Zn^{++} sur l'adaptation respiratoire. En effet, les levures (+)-Zn présentent une aptitude fermentaire : $Q_{CO_2}^{N_2} = 420$ presque deux fois plus élevée que celle des levures (—)-Zn :

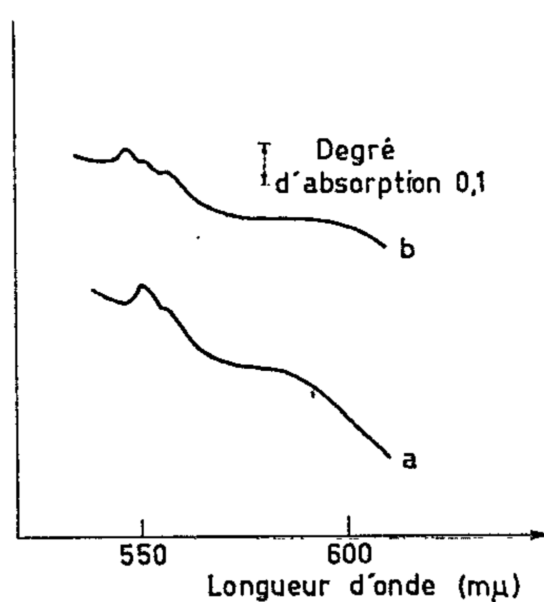


Fig. 3. — Spectre hématinique à — 190° de levures cultivées en anaérobiose sur milieu synthétique : (*a*) additionné de Zn^{++}; (*b*) non additionné de Zn^{++}; incubées pendant 6 h en solution PO_4H_2K en présence d'air et en absence de substrat.

$Q_{CO_2}^{N_2} = 240$ [dépendant sans doute d'une variation d'activité de l'aldolase qui, chez la levure, est activable par Zn ([6])], observation qui est à rapprocher du fait qu'une aptitude fermentaire élevée de la levure inhibe son adaptation respiratoire ([7]).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) B. Ephrussi et P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 256.
(2) P. Chaix et T. Heyman-Blanchet, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 214.
(3) P. Chaix et P. Labbe, *Colloque International sur les mécanismes de régulation des activités cellulaires chez les microorganismes*, Marseille, 1963, éd. C. N. R. S., Paris, 1965.
(4) T. Heyman-Blanchet et P. Chaix, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 85.
(5) M. R. Siegel et H. D. Sisler, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 70.
(6) O. Warburg, *Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten*, Werner Saenger, Berlin, 1946.
(7) P. Slonimski, *C. R. du 3e Congrès international de Biochimie*, Bruxelles, 1955.
(8) T. Heyman-Blanchet, L. Ohaniance et P. Chaix, *Biochim. Biophys. Acta*, 81, 1964, p. 462.
(9) M. Somlo, *Biochim. Biophys. Acta*, 97, 1965, p. 183.
(10) S—CR : [succinate-cytochrome *c* oxydoréductase].

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Sur la sensibilité différentielle des marqueurs génétiques aux rayonnements ultraviolets, et les mécanismes de réactivation au cours de la transformation chez* Diplococcus pneumoniæ. Note (*) de MM. **Jean-Michel Louarn** et **Armand Michel Sicard**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'inhibition par la caféine de la réactivation à l'obscurité ne modifie pas le pouvoir transformant du DNA irradié *in vitro*. Ceci peut être dû au fait que le DNA porteur de lésions réactivables n'est pas intégré.

Lorsque le DNA est extrait d'une souche différant par plusieurs marqueurs de la souche réceptrice, le nombre de cellules transformées pour chacun des marqueurs n'est en général pas le même : si l'un d'eux est pris comme référence, on appelle *efficacité* d'un marqueur le rapport du nombre de transformées pour ce marqueur au nombre de transformées pour le marqueur de référence (1). Un marqueur a une efficacité caractéristique. D'une mutation à l'autre, elle peut varier beaucoup, les extrêmes étant dans le rapport 1 à 20 [(2), (3)].

L'inactivation du pouvoir transformant d'un DNA par les rayons ultraviolets, elle aussi, est fonction du marqueur étudié : les marqueurs à faible efficacité sont nettement plus sensibles que les marqueurs à forte efficacité (3). Il y a une analogie, au moins formelle, entre la transformation et la réactivation des lésions. Il se peut donc que les mécanismes de réactivation soient plus actifs sur les marqueurs à haute efficacité. Dans cette hypothèse, on doit trouver, en inhibant la réactivation, un taux d'inactivation du même ordre pour tous les marqueurs et voisin de celui des marqueurs à faible efficacité.

In vitro, l'enzyme de photoréactivation réactive de la même façon tous les marqueurs [(4), (5)]. Nous nous sommes donc intéressés à la réactivation à l'obscurité (6), qu'on peut inhiber *in vivo*, en particulier par la caféine (7). Nous avons surtout étudié le cas des mutants ami A conférant la résistance à une concentration de 10^{-5} M d'aminoptérine. Ceux-ci en effet se répartissent en deux classes : mutants à haute ou à faible efficacité. Par rapport au marqueur str-r 41 conférant une résistance à la streptomycine, les premiers ont une efficacité de 1, les deuxièmes de 0,1 (3). Les techniques et milieux utilisés dans la transformation ont déjà été décrits (8). Chez *D. pneumoniæ*, comme chez *E. coli* (7), la caféine empêche la réactivation (*fig.* 1). Nous l'avons utilisée à des concentrations de 2 à 3 mg/ml, soit la moitié de la dose létale. Elle procure alors une réduction de dose d'environ deux fois. La cassure de la courbe peut provenir d'une fraction non bloquée des mécanismes de réactivation (1 °/₀₀ environ).

Nous avons conduit l'étude de la réactivation *in vivo* du DNA irradié de la façon suivante. Peu avant l'apparition des cellules compétentes, la culture est divisée en aliquotes de 1 ml; chacun reçoit 0,1 ml d'une solution de DNA à la concentration de 20 μg/ml, irradiée ou non, et, le cas échéant, 0,1 ml d'une solution de caféine à 25 mg/ml. L'ensemble est mis à incuber à 37°, 30 mn, puis est refroidi dans la glace. On étale ensuite en boîte de Pétri, le milieu gélosé contenant, ou non, de la caféine à la concentration de 2,5 mg/ml. On détermine ainsi, pour un DNA et un traitement donné, le nombre de transformées en présence et en absence de caféine.

Nous avons ajouté la caféine tout au long de la transformation afin d'inhiber au mieux la réactivation. Mais la caféine a une action, complexe d'ailleurs, sur la compétence (tableau I). Comme elle ne modifie jamais les efficacités relatives des marqueurs, ce protocole est cependant justifié.

TABLEAU I.

Valeur du rapport $\frac{\textit{nombre de transformées + caféine}}{\textit{nombre de transformées − caféine}}$ *au cours de plusieurs expériences faisant intervenir des marqueurs différents.*

	Expérience n°	Marqueur testé.	Doses d'irradiation (ergs/mm²). 0.	1 000.	2 000.	4 000.	5 000.	6 000.
Marqueurs à haute efficacité.	1	str-r 41	2,0	2,3	1,9	–	2,0	–
	2	»	0,67	0,94	0,5	–	0,36	–
	4	»	0,14	–	0,11	0,16	–	0,16
	2	amiA-r 22	0,88	1,35	0,78	–	0,62	–
	5	amiA-r 3	0,16	–	0,23	0,21	–	0,28
Marqueurs à faible efficacité.	1	amiA-r 16	1,7	1,3	1,7	–	–	–
	3	amiA-r 10	0,25	–	0,28	0,26	–	0,25

La figure 2 montre l'allure des courbes d'inactivation du DNA en fonction de l'irradiation ultraviolette pour des marqueurs à haute et à faible efficacités. La présence de caféine ne modifie pas l'inactivation. La tableau I est une généralisation de ce résultat. Il en est de même lorsque la concentration du DNA n'est plus saturante (0,05 μg/ml). De plus, les résultats sont analogues pour d'autres marqueurs : le marqueur opt-r 2, à faible efficacité, qui confère une résistance à l'optochine, et le marqueur ery-r 2, à forte efficacité, de résistance à l'érythromycine.

Nous avons cherché pourquoi le DNA transformant de pneumocoque n'est pas réactivable à l'obscurité.

Une première possibilité serait l'absence de réactivation pendant la transformation. En fait, le chromosome bactérien est réactivable pendant cette période : 1° le rapport entre les létalités en présence et en absence de caféine reste constant; 2° la population bactérienne présente un maximum de résistance aux rayons ultraviolets immédiatement après le pic de compétence, au moment où, dans notre système, le DNA s'absorbe

et s'intègre le plus vite (⁹). Le nombre de bactéries en chaîne ne variant pas, ceci peut être dû à l'état de compétence qui, dans ces expériences, affecte la majorité des bactéries. La résistance est augmentée d'environ 10 fois.

Dans nos conditions expérimentales, la réactivation est lente : la moitié des lésions réactivables semblent être réparées en 25 mn environ; l'intégration, elle, est rapide : au bout de 4 mn, 50 % du DNA qui doit être intégré l'est effectivement ([10]). La réactivation ne se fait donc pratiquement pas avant l'intégration et, si cette dernière avait lieu, on ne voit pas pourquoi les mécanismes de restauration, actifs à ce moment, n'agiraient pas sur le fragment incorporé.

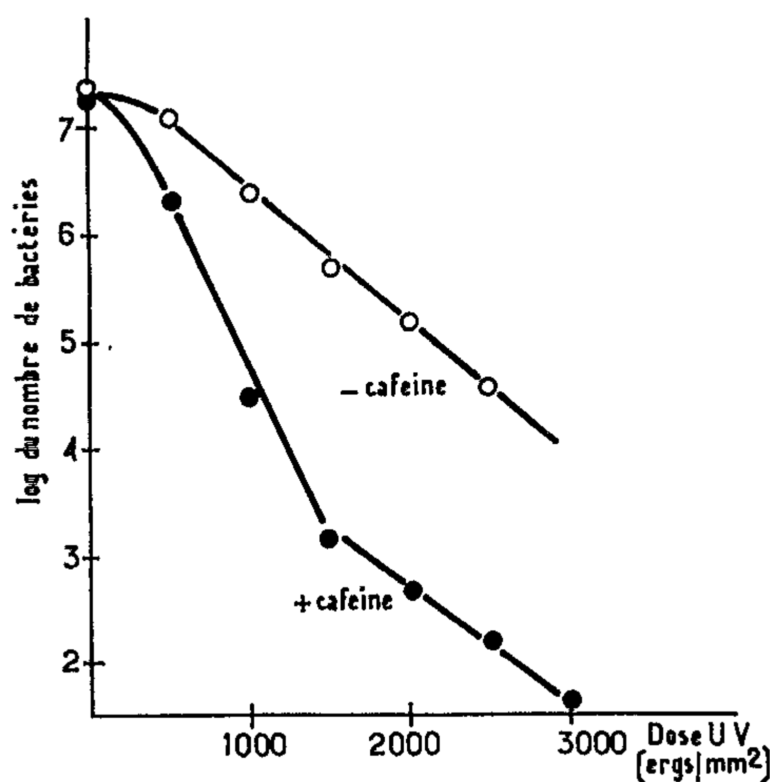


Fig. 1.

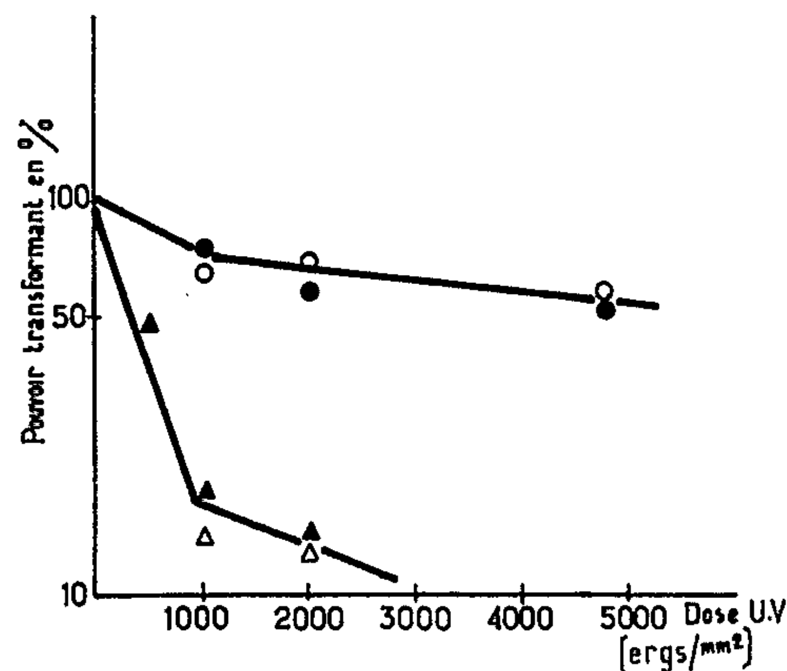


Fig. 2.

Fig. 1. — Action de la caféine sur la létalité provoquée par les rayons ultraviolets. 1000 ml de culture en phase exponentielle sont irradiés en boîte de Pétri de 10 cm avec agitation. Lampe G. E. germicidal 15 W.

Fig. 2. — Inactivation du pouvoir transformant du DNA par les rayons ultraviolets. Le DNA irradié porte deux marqueurs : srt-r 41 (résistance à la streptomycine), à forte effcacité, et ami A-r16 (résistance à l'aminoptérine, à faible efficacité.

● str-r 41 + caféine; ○ str-r 41 — caféine;
▲ ami A-r 16 + caféine; △ ami A-r 16 — caféine.

Il semble donc que le DNA porteur de lésions réactivables ne soit pas intégré.

Chez *Hemophilus influenzæ*, au contraire, on a trouvé, dans des conditions analogues, une réactivation sélective des marqueurs les moins sensibles aux rayons ultraviolets ([11]). Nos résultats, confrontés avec ceux de l'hémophile, peuvent s'interpréter en supposant que les mécanismes de transformation ne sont pas identiques dans l'un et l'autre organisme, puisque le DNA s'intègre probablement en double hélice dans le cas de l'hémophile ([12]) et que la séparation des deux chaînes est une étape indispensable chez le pneumocoque [([13]), ([14])]. Les lésions provoquées par les

ultraviolets sur le DNA transformant de pneumocoque pourraient : 1° empêcher la séparation des deux chaînes; 2° s'opposer à l'intégration d'un segment de DNA en simple porteur de ces lésions. Le premier effet a déjà été mis en évidence, mais semble n'expliquer qu'une fraction de l'inactivation [15].

Le problème des sensibilités sélectives des marqueurs chez le pneumocoque reste cependant entier.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. D. Hotchkiss et J. Marmur, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U.S.A., 40, 1954, p. 55.
(2) V. N. Iyer et A. W. Ravin, *Genetics*, 47, 1962, p. 1355.
(3) H. Ephrussi-Taylor, A. M. Sicard et R. Kamen, *Genetics*, 51, 1965, p. 455.
(4) A. M. Sicard, Résultats non publiés.
(5) J. K. Setlow, *Photochem. Photobiol.*, 2, 1963, p. 393.
(6) W. Harm, *Z. Vererbungsl.*, 94, 1963, p. 67.
(7) K. Metzger, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 15, 1964, p. 101.
(8) A. M. Sicard, *Genetics*, 50, 1964, p. 31.
(9) A. M. Sicard (en préparation).
(10) M. S. Fox, *Nature*, 187, 1960, p. 1004.
(11) M. H. Patrick et C.S. Rupert, *Abstr. 9th Annual Meeting Biophys. Soc.*, 1965, p. 167.
(12) R. M. Herriott, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 1103.
(13) S. Lacks, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 119.
(14) M. S. Fox et M. K. Allen, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U.S.A., 52, 1964, p. 412.
(15) J. Marmur et L. Grossman, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U.S.A., 47, 1961, p. 778.

(Laboratoire de Génétique physiologique du Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUILLET 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Henri Gaussen** : *Les Gymnospermes actuelles et fossiles*, Fasc. I à VI.

L'Ouvrage intitulé *Coopération technique* est présenté par M. **Robert Courrier** qui s'exprime ainsi qu'il suit :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie, un exemplaire du premier numéro de la Revue *Coopération technique*, dont l'audience vient d'être élargie par M. le Directeur général des Affaires culturelles et techniques. Le Directeur de la nouvelle publication est M. François Perroux, professeur au Collège de France.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Academia internacional da cultura portuguesa. *Estatutos e regulamento interno*;

2° Société d'études chimiques pour l'industrie et l'agriculture. *Les méthodes d'analyse des engrais dans les pays du Marché commun. Étude de l'extraction du* P_2O_5 *par les réactifs citratés*;

3° *Guyton de Morveau and the phlogiston theory*, by William A. Smeaton;

4° *Guyton de Morveau and Chemical affinity*, by William A. Smeaton.

5° *P. J. Macquers Course of chemistry at the Jardin du Roi*, by William A. Smeaton;

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Alfred Fessard**, au nom du Comité national français des sciences physiologiques informe l'Académie du désistement de MM. **Charles Kayser**, **Jean Malméjac** et **Maurice Panigel** délégués à l'assemblée générale de l'**Union internationale des sciences physiologiques**, à Tokyo, et propose le remplacement de l'un d'eux par M. **Marc Pascaud**.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Une notion abstraite de dimension.*

Note (*) de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. René Garnier.

Suite de trois Notes précédentes, notées N. S. 1, N. S. 2 et N. S. 3 [1]. On introduit ci-dessous une notion de limite inférieure suivant une relation qui n'est pas nécessairement un ordre et l'on définit une dimension qui comprend, comme cas particulier, la dimension linéaire, la dimension algébrique, la dimension topologique (suivant Lebesgue), la dimension de quasi-compacité (introduite dans N. S. 3) et l'intégrale supérieure de Darboux.

Rectification à N. S. 3 : La démonstration (non contenue dans N. S. 3) de la dernière proposition (concernant $\liminf g$) présuppose que M est *totalement* ordonné; la proposition est vraie aussi dans d'autres cas.

Terminologie, notations et abréviations. — Celles de N. S. 1, N. S. 2 et N. S. 3. De plus : 1° L'ensemble $\check{\Theta}$ des solutions de $s(x) = \beta$ sera aussi noté $\check{\Theta}(\beta)$. 2° Étant donné un ensemble non vide Θ de familles non vides (a_i) d'éléments d'un ensemble A, on désignera par $\prec$ l'ordre suivant : $(a_i^*) \prec (a_i) \Leftrightarrow$ l'ensemble des a_i^* est contenu dans l'ensemble des a_i. 3° « Ordre » d'un recouvrement fini = le plus grand entier n tel que le recouvrement contient n ensembles d'intersection non vide; ord θ = ordre de θ [2].

I. Hypothèses (D.1). — E et M sont des ensembles non vides; R est une partie non vide de E^2 (donc R définit une relation binaire sur E); $\leqq$ est un ordre sur M; g est une application $E \to M$.

Notations. — Étant donné un élément γ de E, on désignera par E_γ l'ensemble des éléments γ^* de E tels que $(\gamma^*, \gamma) \in R$. L'ensemble des éléments γ de E tels que $E_\gamma \neq \emptyset$ sera noté $E^{(2)}$; puisque $R \neq \emptyset$, $E^{(2)} \neq \emptyset$. Si, pour un $\gamma \in E^{(2)}$ donné, $\inf g(\gamma^*)$ $(\gamma^* \in E_\gamma)$ existe, on posera $\underline{\mu}_\gamma = \inf g(\gamma^*)$.

Définition (D.1). — Si pour chaque $\gamma \in E^{(2)}$ $\underline{\mu}_\gamma$ existe et si $\sup \underline{\mu}_\gamma (\gamma \in E^{(2)})$ existe, on appellera $\sup \underline{\mu}_\gamma$ « *limite inférieure de g suivant* (E, R) »; on la désignera par « $\liminf\limits_{(E,R)} g$ » ou par « $\liminf g$ ».

Définition et notation duales pour la *limite supérieure de g suivant* (E, R) : Dans le cas particulier où (M, $\leqq$) est un treillis complet, $\liminf g$ et $\limsup g$ assurément existent.

Proposition. — *Faisons les hypothèses* (D.1) *et, en plus, l'hypothèse que* (M, $\leqq$) *est totalement ordonné. Alors, quand* $\liminf g$ *existe, il a la propriété : L'ensemble* Σ *des éléments* r *de* M *tels que pour tout* $\gamma \in E^{(2)}$ *existe* $\gamma^* \in E_\gamma$ *avec* $g(\gamma^*) \leqq r$ *possède une borne inférieure* (dans M), *qui est égale à* $\liminf g$. Proposition duale pour $\limsup g$.

Dans le cas particulier où R est une relation d'ordre, on retrouve la dernière proposition de N. S. 3.

II. Hypothèses (D.2). — Les hypothèses (D.1); $(M, \trianglelefteq)$ est un treillis complet; $P_0(E)$ est une partie de $P(E)$ telle que si $\Delta \in P_0(E)$ et $\Delta \neq \emptyset$, $R \cap \Delta^2 \neq \emptyset$ (donc aussi $\Delta \cap E^{(2)} \neq \emptyset$); h est une application $P_0(E) \to M$, définie par les conditions : Si $\Delta = \emptyset$ et $\Delta \in P_0(E)$, $h(\Delta) = \inf M$; si $\Delta \neq \emptyset$ et $\Delta \in P_0(E)$, $h(\Delta) = \liminf\limits_{(\Delta, R \cap \Delta^2)} g$.

Définition (D.2). — Sous les hypothèses (D.2), la valeur $h(\Delta)$ de l'application h en Δ sera appelée « *g-prédimension de* Δ ».

III. Application aux sef; la notion de g-dimension. — Soit $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$ une sef et faisons les hypothèses (D.2), en prenant Θ pour E et l'ensemble des $\check{\Theta}(\beta)$ $[\beta \in B]$ pour $P_0(E)$ [R peut être une partie non vide quelconque de E^2 qui vérifie les hypothèses (D.2)].

Définition (D.3). — La g-prédimension de $\check{\Theta}(\beta)$ sera appelée « *g-dimension de* β »; on notera « g-dim β ».

Considérons les automorphismes de Γ préservant la relation binaire définie par R sur Θ (c'est-à-dire, induisant une application de R dans elle-même); ils forment un sous-groupe du groupe G_0 de tous les automorphismes de Γ. Soit $\overline{G}_0$ un sous-groupe de ce sous-groupe de G_0. Si, pour chaque $\beta \in B$, tous les automorphismes $\in \overline{G}_0$ laissent invariante la g-dimension de β, on dira que la g-dimension h est « $\overline{G}_0$-*invariante* ».

Jusqu'ici on a considéré la notion de g-dimension par rapport à une seule sef. On peut l'étendre à un ensemble non vide de sef, pourvu qu'elles soient deux à deux isomorphes.

Considérons, en effet, un ensemble non vide $\mathcal{C}$ de sef $\Gamma_\lambda (\lambda \in \Lambda)$ et un ensemble Φ d'isomorphismes entre éléments de $\mathcal{C}$ possédant les propriétés suivantes : 1° Pour chaque couple ordonné $(\mu, \nu) \in \Lambda^2$, Φ contient exactement *un* isomorphisme $\Gamma_\mu \to \Gamma_\nu$, qui sera noté $\varphi_{\nu,\mu}$; $\varphi_{\mu,\nu} = \varphi_{\nu,\mu}^{-1}$. 2° Pour chaque $\lambda \in \Lambda$, $\varphi_{\lambda,\lambda}$ est l'isomorphisme identique. 3° Pour tout triple $(\mu, \nu, \rho) \in \Lambda^3$, $\varphi_{\rho,\mu} = \varphi_{\rho,\nu} \circ \varphi_{\nu,\mu}$.

$(\mathcal{C}, \Phi)$ est alors une catégorie. On appliquera à chaque $\Gamma_\lambda \in \mathcal{C}$ les hypothèses (D.2) comme dans le début de II et avec les restrictions supplémentaires suivantes : 1° L'ensemble des R_λ est choisi de manière que chaque $\varphi_{\mu,\nu}$ soit aussi un isomorphisme par rapport à R_μ et R_ν. 2° Le treillis complet $(M, \trianglelefteq)$ est le même pour tous les λ. 3° Une *seule* (indifféremment laquelle) des applications $g_\lambda : \Theta_\lambda \to M$, par exemple g_ν, est choisie arbitrairement, les autres étant définies à partir de celle-ci par $g_\lambda = g_\nu \circ \varphi_{\nu,\lambda}^{(1)}$.

Soit $G_0^{(\lambda)}$ le groupe des automorphismes de $\Gamma_\lambda (\lambda \in \Lambda)$. Considérons le sous-groupe de $G_0^{(\nu)}$ que constituent les automorphismes de Γ_ν compatibles avec R_ν et soit $\overline{G}_0^{(\nu)}$ un sous-groupe de ce sous-groupe. Pour chaque λ on associera à $\overline{G}_0^{(\nu)}$ le groupe $\varphi_{\nu,\lambda}^{-1} \overline{G}_0^{(\nu)} \varphi_{\nu,\lambda}$, noté $\overline{G}_0^{(\lambda)}$ qui est constitué d'automorphismes de Γ_λ compatibles avec R_λ. On peut alors démontrer la

Proposition. — *Sous ces hypothèses, si* β_μ *et* β_ρ *sont resp. des images par* $\varphi_{\mu,\nu}$ *et* $\varphi_{\rho,\nu}$ *d'un même élément de* B_ν, *la* g_μ*-dimension de* B_μ *est égale à la* g_ρ*-dimension* B_ρ. *La* g_μ*-dimension est* $\overline{G}_0^{(\mu)}$*-invariante si et seulement si la* g_ρ*-dimension est* $\overline{G}_0^{(\rho)}$*-invariante; il suffit donc qu'une* g_λ*-dimension soit* $\overline{G}_0^{(\lambda)}$*-invariante pour que toute autre* g_μ*-dimension* ($\mu \in \Lambda$) *soit* $\overline{G}_0^{(\mu)}$*-invariante.*

IV. Applications. — 1. *Dimension topologique; définition de Lebesgue.* — Soit L un espace topologique non vide. Soient : A_1 (resp. A_2) = l'ensemble des ouverts (resp. fermés) de L; $A = A_1 \cup A_2$; $T = \emptyset$; Θ_1 (resp. Θ_2) = l'ensemble des recouvrements ouverts (resp. fermés) finis de L; $\Theta = \Theta_1 \cup \Theta_2$; $B = \{L\}$; $s((a_\iota)_{\iota \in I_0}) = \bigcup_{\iota \in I_0} a_\iota = L$.

Alors, $\beta \in B$ implique $\beta = L$, donc $\check{\Theta} = \Theta$. $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$.

Appliquons les hypothèses (D.2) comme dans le début de II. $\check{\Theta} = \Theta$ implique alors que $P_0(\Theta) = \{\Theta\}$. Prenons $M = \mathbf{N} \cup \{\aleph_0^-\}$ muni du prolongement évident de l'ordre naturel ($n < \aleph_0^-$). On définira $g : \Theta \to M$ par la condition : Si $\text{ord}\,\theta = n < \aleph_0^-$, $g(\theta) = n - 1$. On prendra pour R la relation : $(\theta^*, \theta) \in R \Leftrightarrow \theta^* \in \Theta_2$ et $\theta \in \Theta_1$ et le recouvrement θ^* est plus fin que le recouvrement θ.

On peut appliquer maintenant la définition (D.3). Quand L est compact, elle se réduit à la définition de la dimension d'un espace topologique donnée par Lebesgue.

Soient L et L′ deux espaces topologiques homéomorphes et considérons les sef respectives Γ et Γ'. Tout homéomorphisme $f^{(1)}$: $L \to L$ (resp. $\varphi^{(1)} : L' \to L$) induit un isomorphisme

$$f = (f^{(1)}, f^{(2)} : \{L\} \mapsto \{L\}) : \Gamma \to \Gamma \quad (\text{resp. } \varphi = (\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)} : \{L'\} \mapsto \{L\}\ \Gamma' \to \Gamma),$$

qu'on appellera, pour abréger, aussi « homéomorphisme » $\Gamma \to \Gamma$ (resp. $\Gamma' \to \Gamma$). Si l'on prend alors pour $\overline{G}_0$ le groupe des homéomorphismes de Γ, on voit que la g-dimension de L est $\overline{G}_0$-invariante. D'autre part, si φ est un homéomorphisme $\Gamma' \to \Gamma$, $\overline{G}'_0 = \varphi^{-1}\,\overline{G}_0\,\varphi$ est le groupe des homéomorphismes de Γ'. D'où, le fait connu : *La dimension d'un espace topologique* (la g-dimension d'un espace non vide quelconque, la dimension de Lebesgue d'un compact) *est un invariant topologique.*

2. *Dimension de quasi-compacité.* — Cette « dimension », introduite dans N. S. 3 pour une sef quelconque, est aussi une g-dimension. Il suffit de prendre pour R l'ordre $\prec$ sur Θ (défini dans N. S. 3 et dans le début de la présente Note), pour M le complété de Kurepa du segment de nombres cardinaux $[0, m]$, où m est suffisamment grand, et pour g l'application définie par $g(\theta) = \overline{\overline{I}}_\theta$. On peut alors appliquer les considérations du début de II, donc la définition (D.3).

Dans le cas particulier où Γ représente le treillis des ouverts d'un espace topologique, la g-dimension considérée est un invariant topologique.

3. *Dimension linéaire d'un espace vectoriel.* — Soient : A = espace vectoriel; $T = \emptyset$; Θ = l'ensemble de toutes les familles finies non vides d'éléments de A; B = l'ensemble de tous les sous-espaces vectoriels de A; $s((a_\iota)_{\iota \in I_0}) = Va_\iota$ $(\iota \in I_0)$, où Va_ι est le sous-espace vectoriel de A engendré par $(a_\iota)_{\iota \in I_0}$. $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$.

Soient : R = l'ordre $\prec$ sur Θ; $(M, \leqq)$ = le segment $[o, m]$ de nombres cardinaux, où m est suffisamment grand; $g(\theta) = \bar{\bar{I}}_0$. On peut alors appliquer la définition (D.3). Or, pour chaque $\theta \in \check{\Theta}(\beta)$, $\underline{\mu}_\theta$ est la dimension linéaire de β. Donc, si β étant fixe θ décrit $\Theta(\beta)$, $\underline{\mu}_\theta$ reste constant et, par conséquent, $\liminf_{(\check{\Theta}(\beta), R)} g(\theta^\star) = \underline{\mu}_\theta = \text{Cte}$. Donc, la g-dimension de β coïncide avec la dimension linéaire de β. Conséquence évidente : l'invariance de cette dimension par les automorphismes et les isomorphismes surjectifs d'espace vectoriel.

4. *Dimension algébrique.* — Ici, corps = corps commutatif. Soient : A_0 = corps; A = surcorps de A_0; Θ = l'ensemble des familles non vides d'éléments de A; B = l'ensemble des surcorps de A_0 contenus dans A; $s(\theta)$ = la plus grande extension algébrique de $A_0(\theta)$ contenue dans A. $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$.

Soient : $(M, \leqq)$ = le même que dans 3; $g(\theta) = \bar{\bar{I}}_0$; R = la relation : $(\theta^\star, \theta) \in R \Leftrightarrow \theta^\star \prec \theta$ et $\theta^\star$ est algébriquement libre sur A_0. Alors, les mêmes remarques que dans 3 montrent que la g-dimension de A coïncide avec la dimension algébrique de A. Conséquence évidente : l'invariance de cette g-dimension par les A_0-automorphismes, etc.

5. *Dimension d'une variété algébrique.* — Dans ses *Fondements de la géométrie algébrique*, Chevalley appelle « dimension » d'une variété U la dimension algébrique du corps F_U (des fonctions numériques sur U) sur le corps de base K. On se ramène donc à 4.

6. *Intégrale supérieure de Darboux.* — Soient : $A = [c, d] \subset \mathbf{R}$; Θ = l'ensemble des familles finies non vides d'éléments de A; on suppose que chacune d'elles contient c et d; $B = \Theta$; $s(\theta) = \theta$. $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$. Soient : $M = \mathbf{R}$; R = l'ordre opposé à $\prec$ sur Θ. Considérons maintenant une fonction bornée $\sigma : [c, d] \to \mathbf{R}$ et désignons par $g(\theta)$ la valeur de la somme $\sum (a_{\iota+1} - a_\iota) M_\iota$, où M_ι est la borne supérieure de σ sur $[a_\iota, a_{\iota+1}]$ et où $\theta = (a_\iota)$. On peut maintenant appliquer les considérations du début de II et la définition (D.3). Le théorème de Darboux affirme alors que λ_θ est une fonction *constante* de $\theta \in \Theta$; sa valeur est donc égale à $\liminf g$. Donc, *l'intégrale supérieure de Darboux est une g-dimension.*

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3809, 5979 et 6781.

(2) P. S. Aleksandrov, *Combinatorial Topology*, 1, 1956, p. 32.

(21, *rue St-Demetrius, Psychico, Athènes, Grèce.*)

TOPOLOGIE. — *Caractérisation axiomatique du théorème de Riemann-Roch différentiable.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, transmise par M. Henri Cartan.

1. Conservons les notations de ([11]).

Définissons l'application

$$\tilde{\rho} : \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, K_{\Lambda}) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, K_{\Lambda}^{*}) \tag{1}$$

de la manière suivante. Pour tout $\alpha \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, K_{\Lambda})$ et $\eta \in \mathcal{E}_{\mathbf{R}}(X)$ on pose

$$\tilde{\rho}(\alpha)(\eta) = \alpha(\eta).\mathfrak{U}^{-}(\eta)$$

si $\dim \eta = 0 \pmod 2$, et

$$\tilde{\rho}(\alpha)(\eta) = \alpha(\eta).\mathfrak{U}^{-}(\eta \oplus 1_{\mathbf{R}}) \in K_{\Lambda}^{0}((\eta \dot{\oplus} 1_{\mathbf{R}})) = K_{\Lambda}^{1}(\dot{\eta})$$

si $\dim \eta = 1 \pmod 2$, où $\dot{\eta}$ est l'espace de Thom de η. De même, on définit l'application

$$\tilde{\rho} : \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, H^{2*}) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, H^{*})$$

en remplaçant $\mathfrak{U}^{-}$ par la classe de Thom $\mathfrak{U}_{/}$.

Pour chaque caractère de Chern ch^{r} ([10]), $r \in \mathbf{Q}$ (resp. opération d'Adams Ψ_{k}, $k \in \mathbf{Z}$) on désigne ([13]) par

$$\left\{\begin{array}{ll} Wu_{r} : & \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}}) \times \mathcal{H}om(KSO, H_{\mathbf{Q}}^{2*}) \to \mathcal{H}om(KSO, H_{\mathbf{Q}}^{2*}) \\ Au_{k} : & \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}}) \times \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}}) \to \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}}) \end{array}\right. \tag{2}$$

les applications définies par

$$Wu_{r}(\alpha, \beta) = (ch^{r} \circ \alpha)^{-1}.\beta.(\tau(ch^{r} \circ \lambda^{-}))^{-1},$$
$$Au_{k}(\alpha, \delta) = (\Psi_{k} \circ \alpha)^{-1}.\delta.(\tau(\Psi_{k} \circ \lambda^{-}))^{-1},$$

où α, $\delta \in \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}})$, $\beta \in \mathcal{H}om(KSO, H_{\mathbf{Q}}^{2*})$; « —1 », «.» indiquent l'inverse et le produit dans le groupe $\mathcal{H}om(KSO, H_{\mathbf{Q}}^{2*})$; τ et λ^{-} sont l'application et la classe caractéristique définies dans ([11]). En particulier, pour le caractère de Chern $ch = ch^{1}$, $(\tau(ch \circ \lambda^{-}))^{-1}$ n'est autre que le $\hat{\mathfrak{A}}$-genre d'Hirzebruch ([8]), et $Wu_{1}(\alpha) = Wu(ch \circ \alpha)$ ([3]).

Soit L un foncteur contravariant de la catégorie des espaces topologiques dans celle des anneaux, représenté par un anneau homotopique, e. g. $L = K$, H^{2*}, etc. ; soient Y un CW-complexe fini et X un sous-complexe de Y; alors, on a un produit [compatible avec la structure multiplicative de L (X)]

$$L(X) \otimes \varprojlim_{V} L(Y, Y - V) \to L(Y), \tag{3}$$

où V parcourt l'ensemble des voisinages ouverts de X.

2. Pour chaque CW-complexe fini connexe B, nous désignons par $\mathcal{C}_B$ la catégorie dont les objets sont les fibrés

$$p_X : X \to B$$

localement triviaux de base B ayant pour fibre une variété différentiable compacte orientée. Les morphismes de $\mathcal{C}_B$ sont les applications induisant l'identité sur B et dont la restriction à chaque fibre est une application différentiable. Pour chaque $X \in \mathcal{C}_B$ on notera par

$$T(X) \in \mathcal{E}_{\mathbf{R}}(X)$$

le fibré tangent (orienté) le long des fibres de p_X, caractérisé par $T(X) | X_b = T(X_b)$, où $T(X_b)$ est le fibré tangent de la variété orientée $X_b = (p_X)^{-1}(b)$; on obtient ainsi un foncteur de $\mathcal{C}_B$ dans la catégorie des fibrés vectoriels.

On dit que $f : X \to Y$ est un plongement si sa restriction à chaque fibre est un plongement; on définit alors le *fibré normal* $\eta_f = f^! T(Y)/T(X)$; en utilisant un voisinage tubulaire et le produit (3) on définit un produit

$$(4) \qquad L^*(X) \otimes L^*(\dot{\eta}_f) \to L^*(Y),$$

où $L^* = H^*, K^*, \ldots$. On oriente le fibré η_f par une convention à préciser.

Pour $\mathcal{C}_B$, on a la caractérisation axiomatique du morphisme de Gysin ([12]).

Théorème 1. — *Étant donné* $\alpha \in \mathcal{H}\text{om}(\text{KSO}, L)$, *où* L *est l'un des foncteurs* K_Λ, H^{2*} *et* $L^* = K_\Lambda^*$, H^*, *on peut, d'une seule manière, associer à chaque morphisme f de la catégorie* $\mathcal{C}_B$, $f : X \to Y$, *une application* A-*linéaire*

$$f_!^\alpha : L^*(X) \to L^*(Y)$$

de façon que les conditions suivantes soient vérifiées :

(i) $(f \circ g)_!^\alpha = f_!^\alpha \circ g_!^\alpha$; $\quad 1_!^\alpha = 1$;

(ii) *si f est un plongement, alors* [*cf.* (1) et (4)]

$$f_!^\alpha(x) = x . (\tilde{\rho}(\alpha)(\eta_f)), \qquad x \in L^*(X);$$

(iii) *si* $f : X \times S^n \to X$ *est la projection sur* X, *alors*

$$f_!^\alpha \circ f^! = 0,$$

où S^n *est la sphère de dimension n, et* $f^!$ *le morphisme naturel de* $L^*(X)$ *dans* $L^*(X \times S^n)$ *induit par f.*

En particulier, l'application $p : X \to B$ définit

$$p_!^\alpha : L^*(X) \to L^*(B)$$

et (i) entraîne pour tout $f \in \mathcal{C}_B$ la commutativité du diagramme :

$$\begin{array}{ccc} L^*(X) & \xrightarrow{f_!^\alpha} & L^*(Y) \\ & {\scriptstyle p_!^\alpha}\searrow \quad \swarrow{\scriptstyle p_!^\alpha} & \\ & L^*(B) & \end{array} \qquad L^* = K_\Lambda^*, H^*.$$

Lorsque $L^* = H^*$, et $\alpha = 1$, l'homomorphisme $p_!^\alpha$ est transposé de celui étudié par Thom ([12]). Dans le cas particulier où B est un point, $L^* = H^*$, $\alpha = 1$, $f_!^\alpha$ est l'homomorphisme de Gysin classique défini par la dualité de Poincaré.

On remarque aussi que $f_!^\alpha$ vérifie les formules de Grothendieck ([9]), établies pour les variétés algébriques, à savoir :

(iv) $x.f_!^\alpha(y) = f_!^\alpha(f^!(x).y)$, $x \in L^*(X)$, $y \in L^*(Y)$;

(v) Si $f : X \to Y$ est un plongement tel que $\dim Y - \dim X = 0 \pmod 2$, alors pour $y, y' \in L^*(Y)$, on a

$$f_!^\alpha(y.y'.(\alpha.\mu)(\eta_f)) = f_!^\alpha(y).f_!^\alpha(y'),$$
$$f^! f_!^\alpha(y) = (\alpha.\mu)(\eta_f).y,$$

où $\mu = \lambda^-$ si $L^* = K_\Lambda^*$, et $\mu = \chi$ (classe d'Euler) si $L^* = H^*$.

Remarque 1. — Si l'on considère la sous-catégorie de $\mathcal{C}_B$ formée par les fibrés sur B dont les fibres sont des variétés presque complexes ou des $\text{spin}_{\mathbf{C}}$-variétés ([2]), alors on peut obtenir le théorème 1 pour le foncteur $L = K$ (et non K_Λ).

3. La comparaison de deux $f_!^\alpha$ par rapport à un élément de $\mathcal{H}om(L, L')$ a donné le théorème de Riemann-Roch différentiable connu pour la catégorie des variétés spinorielles [([1]), ([2])].

THÉORÈME 2. — *Soient* $\alpha, \delta \in \mathcal{H}om(KSO, K_{\mathbf{Q}})$, $\beta \in \mathcal{H}om(KSO, H_{\mathbf{Q}}^{**})$ *et* $f : X \to Y$ *un* $\mathcal{C}_B$-*morphisme; alors pour tout* $r \in \mathbf{Q}$, *on a*

$$Wu_r(\alpha, \beta)(Y).ch^r(f_!^\alpha(x)) = f_!^\beta(ch^r(x).Wu_r(\alpha, \beta)(X)),$$

où

$$x \in K_{\mathbf{Q}}^*(X) \quad \text{et} \quad Wu_r(\alpha, \beta)(X) = Wu_r(\alpha, \beta)(T(X)).$$

De même, pour tout $k \in \mathbf{Z}$, *on a*

$$Ad_k(\alpha, \delta)(Y).\Psi_k(f_!^\alpha(x)) = f_!^\delta(\Psi_k(x).Ad_k(\alpha, \delta)(X)).$$

Remarque 2. — Si X et Y sont des fibrés à fibres presque complexes et si f induit dans chaque fibre un morphisme de variétés presque complexes, $f_!^\alpha$ peut être défini pour $x \in K(X)$, et la deuxième relation du théorème 2 subsiste.

Remarque 3. — Pour $\alpha_0 = \mu^{-1}$, où μ est caractérisé par la propriété : « pour tout fibré η orienté réel de dimension 2 on a $\mu(\eta) = 2 + \xi + \bar{\xi}$, où ξ désigne l'unique fibré complexe, isomorphe à η comme fibré réel, et $\bar{\xi}$ son conjugué », le $f_!^{\alpha_0}$ correspondant intervient dans le théorème d'Atiyah-Singer ([5]) sur l'index d'une famille d'opérateurs elliptiques; cette situation sera étudiée ultérieurement.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) J. F. ADAMS, *Applications of the Grothendieck-Atiyah-Hirzebruch functor* K (X) (*Colloquium on Algebraic topology*, Aarhus, 1962, ou : *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, Stockholm, 1962, p. 435-441).

(2) M. F. Atiyah et F. Hirzebruch, *Vector bundles and homogeneous spaces* (*Proceedings of Symposia in Pure Mathematics*, III; *Amer. Math. Soc.*, 1961, p. 7-38).

(3) M. F. Atiyah et F. Hirzebruch, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 149-187.

(4) M. F. Atiyah et I. M. Singer, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 421-433.

(5) A. Borel et J.-P. Serre, *Bull. Soc. Math. France*, 86, 1958, p. 97-136.

(6) H. Cartan, *Séminaire Cartan*, 1961-1962, Exp. 1.

(7) T. Dieck, *Tagung über Topologie*, Oberwolfach, Allemagne, 1963.

(8) F. Hirzebruch, *Neue topologische Methoden in der algebraischen Geometrie*, Springer, Berlin, 1956.

(9) K. Jänich, *Vektorraumbuendel und der Raum der Fredholm Operatoren*, Dissertation, Universitaet Bonn, Allemagne.

(10) W. Shih, *Non-stable characteristic class and topological index of classical elliptic operators* (*Seminar on the Atiyah-Singer index theorem*, I. A. S., 1963-1964).

(11) W. Shih, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6259.

(12) R. Thom, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182.

(13) Wu Wen-Tsün, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 508.

(*I. H. E. S., Bures-sur-Yvette, Le Bois-Marie, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Applications à puissance nucléaire et applications de Hilbert-Schmidt dans les espaces de Banach.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, présentée par M. Gaston Julia.

Ruston [1] et Grothendieck [2] ont montré que la théorie classique de Fredholm pour les équations intégrales pouvait être développée d'une manière naturelle au niveau des espaces de Banach, dans le cadre des applications nucléaires ou applications à trace. Par ailleurs, Smithies [3] a construit une théorie de Fredholm généralisée pour les applications de Hilbert-Schmidt d'un espace de Hilbert dans lui-même. Dans cette Note, on essaie d'aller plus loin.

1. *Applications à puissance nucléaire.* — Soient E un espace de Banach complexe vérifiant l'hypothèse d'approximation [*voir* [1]] et k un entier supérieur ou égal à 1. Dans ce paragraphe T désigne une application linéaire continue de E dans E telle que T^k soit nucléaire. Pour z complexe posons :

$$\varphi_k(z) = \exp\left(-z + \frac{z^2}{2} + \ldots + (-1)^{k-1}\frac{z^{k-1}}{k-1}\right).$$

On vérifie immédiatement que $(1+T)\varphi_k(T) - 1$ est nucléaire. Par ailleurs, si A est une application nucléaire de E dans E, on sait [2], définir le déterminant de Fredholm de $1+A$ que nous désignerons par $\det_1(1+A)$. On appelle déterminant d'ordre k de $1+T$ et l'on désigne par $\det_k(1+A)$ l'expression $\det_1((1+T)\varphi_k(T))$.

Théorème 1. — *Pour que* $1+T$ *soit inversible, il faut et suffit que* $\det_k(1+T)$ *soit différent de zéro.*

Rangeons les valeurs propres de T non nulles par ordre de module décroissant : $(z_1, z_2, \ldots)$ et posons pour z complexe $D_k(z) = \det_k(1 - zT)$. On peut alors démontrer le résultat suivant :

Théorème 2. — *La fonction* $D_k(z)$ *est une fonction entière de* z. *L'ensemble des zéros de cette fonction est l'ensemble des* $1/z_i$. *L'ordre de chaque zéro* $1/z_i$ *dans* $D_k(z)$ *est égal à la dimension du sous-espace* $\bigcup_n \ker(T - z_i)^n$.

Posant alors, pour tout $z \neq 1/z_i$, $R_k(z) = (1 - zT)^{-1} D_k(z)$, on montre que la fonction $R_k(z)$ peut être prolongée analytiquement à $\mathbf{C}$. Les fonctions $D_k(z)$ et $R_k(z)$ permettent la détermination de $(1 - zT)^{-1}$. On peut les obtenir de la manière suivante : Désignons par F_n l'application de $\mathbf{C}^n$ dans l'ensemble des matrices complexes à n lignes et n colonnes :

$$(x_1, x_2, \ldots, x_n) \to F_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \begin{pmatrix} x_1 & n-1 & 0 & \ldots & 0 \\ x_2 & x_1 & n-2 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ldots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ldots & 1 \\ x_n & x_{n-1} & x_{n-2} & \ldots & x_1 \end{pmatrix}.$$

Si l'on pose

$$D_k(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{k,n}(T) z^n \quad \text{et} \quad R_k(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{k,n}(T) z^n,$$

on a les formules :

$$(1)\quad \alpha_{k,0}(\mathrm{T}) = 1, \qquad \alpha_{k,n}(\mathrm{T}) = \frac{(-1)^n}{n!} \det \mathrm{F}_n\Big(\underbrace{0, 0, \ldots, 0}_{k-1}, \mathrm{tr}(\mathrm{T}^k), \ldots, \mathrm{tr}(\mathrm{T}^n)\Big) \qquad (n \geq 1).$$

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_{k,0}(\mathrm{T}) = 1, \qquad \beta_{k,n}(\mathrm{T}) = \dfrac{(-1)^n}{n!} \det \begin{pmatrix} 1 & n \; 0 \; 0 \; \ldots \; 0 \; \ldots \; 0 \\ \mathrm{T} & \\ \vdots & \mathrm{F}_n(0, 0, \ldots, 0, \mathrm{tr}(\mathrm{T}^k), \ldots, \mathrm{tr}(\mathrm{T}^n)) \\ \mathrm{T}^n & \end{pmatrix} \\ (n \geq 1). \end{array} \right.$$

Par ailleurs, on peut préciser que le genre de la fonction $\mathrm{D}_k(z)$ est inférieur ou égal à $2k-1$ si E est un espace de Banach et à $k-1$ si E est un espace de Hilbert.

La méthode que nous venons de décrire s'applique à des situations variées : Équations intégrales à « noyaux itérés bornés », applications de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable des espaces de Hilbert [c'est-à-dire, p désignant un nombre réel positif, applications linéaires compactes A telles que $(\mathrm{A}^*\mathrm{A})^{1/2}$ ait ses valeurs propres de puissances $p^{\text{ièmes}}$ sommables]. Citons enfin l'application suivante : on dit qu'un espace de Banach E est

— de type L s'il est isomorphe, en tant qu'espace vectoriel normé, à un espace $\mathrm{L}^1(\mathrm{M})$, (M désigne un espace localement compact, muni d'une mesure de masse totale finie μ);

— de type C s'il est isomorphe, en tant qu'espace vectoriel normé, à l'espace des fonctions continues sur M et « nulles à l'infini »;

— de type H si c'est un espace de Hilbert.

En application de résultats de Grothendieck ([3]) et de notre méthode on peut obtenir la propriété suivante :

THÉORÈME 3. — *Soient* F *et* G *deux espaces de Banach. Supposons que* F *et* G *soient de type* C, L, *ou* H, *les types de* F *et* G *étant différents. Soit* T *une application linéaire continue de* F *dans* F *qui se factorise sous la forme :* $\mathrm{F} \xrightarrow{\mathrm{A}} \mathrm{G} \xrightarrow{\mathrm{B}} \mathrm{F}$, A *et* B *étant des applications linéaires continues. Alors :*

1° T *est de carré nucléaire*;

2° *Les valeurs propres de* T *sont de carrés sommables* (*on convient de compter chaque valeur propre avec son ordre de multiplicité* ([7]). *Si l'on désigne par* (z_i) *la suite des valeurs propres non nulles rangées par ordre de module décroissant, on a*

$$\mathrm{D}_k(z) = \prod_i (1 - z z_i) \exp(z z_i).$$

2. *Applications de Hilbert-Schmidt dans les espaces de Banach.* — Dans ce paragraphe il n'est pas supposé que les espaces de Banach utilisés satisfont à l'hypothèse d'approximation. Ils sont indifféremment tous réels ou tous complexes. On dit qu'une suite (y_i) d'éléments d'un espace

de Banach E est scalairement de carré sommable si pour tout y' de E' la suite $(\langle y_i, y' \rangle)$ est de carré sommable. Posons

$$M_2(y_i) = \sup_{|y'|=1} \left(\sum_i |\langle y_i, y' \rangle|^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Soient E et F deux espaces de Banach et u un élément de $E \otimes F$. Posons :

$$g_2(u) = |u|_{g_2} = \inf \left(\sum_i |x_i|^2 \right)^{\frac{1}{2}} M_2(y_i),$$

la borne inférieure étant prise sur l'ensemble des représentations de u sous la forme $u = \sum_i x_i \otimes y_i$. Posons aussi :

$$d_2(u) = |u|_{d_2} = \inf \left(\sum_i |y_i|^2 \right)^{\frac{1}{2}} M_2(x_i).$$

Théorème 4. — *d_2 et g_2 sont des normes sur* $E \otimes F$.

d_2 et g_2 sont même des normes tensorielles uniformes (uniform cross norm) au sens de Schatten ([5]) et des $\otimes$ normes au sens de Grothendieck ([3]). On note $E \hat{\otimes}_{g_2} F$ le produit tensoriel de E et F muni de g_2 et complété. On définit de même $E \hat{\otimes}_{d_2} F$. Il existe une application linéaire continue naturelle, $u \to \tilde{u}$, de $E' \hat{\otimes}_{g_2} F$ (resp. $E' \hat{\otimes}_{d_2} F$) dans $\mathcal{L}(E, F)$. On dit que $T \in \mathcal{L}(E, F)$ est une application de Hilbert-Schmidt à gauche (resp. à droite) si T appartient à l'image de cette application. On peut montrer que si E' ou F satisfait à l'hypothèse d'approximation l'application $u \to \tilde{u}$ est injective. Par ailleurs, $E' \hat{\otimes}_{g_2} E$ est une algèbre de Banach; si u et v sont deux éléments de cette algèbre, vu est un élément du produit tensoriel projectif complété de E' et E. Enfin notons que si E et F sont deux espaces de Hilbert les normes d_2 et g_2 coïncident sur $E \otimes F$ avec la norme de produit tensoriel hilbertien classique.

3. *Théorie de Fredholm pour les applications de Hilbert-Schmidt à droite et à gauche.* — Dans ce paragraphe, nous utiliserons uniquement la norme g_2; on peut faire une théorie analogue avec d_2. Soit E un espace de Banach complexe de dimension infinie. Alors $E' \hat{\otimes}_{g_2} E$ est une algèbre de Banach sans unité. Notons H(E) l'algèbre de Banach $E' \hat{\otimes}_{g_2} E$ à laquelle on a adjoint une unité.

Théorème 5. — *Soit u un élément de* $E' \hat{\otimes}_{g_2} E$. *Pour que* $1 + u$ *soit inversible dans* H(E) *il faut et suffit que* $1 + \tilde{u}$ *soit inversible dans* $\mathcal{L}(E)$.

Soit u un élément de $E' \otimes E$. On sait qu'on peut identifier u à une application de rang fini de E dans E; posons

$$\det_2(1 + u) = \det_1(1 + u) \exp(-\operatorname{tr}(u)).$$

On montre qu'on a la majoration.

$$|\det_2(1+u)| \leq \exp\left(\frac{1}{2}|u|_{\mathcal{S}_2}\right). \tag{3}$$

Si l'on pose

$$\det_2(1-zu) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{2,n}(u)\, z^n$$

on déduit que :

$$|\alpha_{2,n}(u)| \leq \left(\exp\left(\frac{n}{2}\right)\right) n^{-\frac{n}{2}} |u|_{\mathcal{S}_2}^n.$$

Pour tout z complexe, tel que $1-zu$ soit inversible, définissons $r_2(zu) = (1-zu)^{-1}\det_2(1-zu)$. On montre alors que la fonction $z \mapsto r_2(zu)$ peut être étendue par continuité à $\mathbf{C}$; c'est une fonction entière. Posant $r_2(zu) = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{2,n}(u) z^n$, on peut obtenir les majorations

$$|\beta_{2,n}(u)| \leq \exp\left(\frac{n}{2} + \sqrt{ne}\right) n^{-\frac{n}{2}} |u|_{\mathcal{S}_2}^n. \tag{4}$$

Soit alors v un élément de $E' \hat{\otimes}_{\mathcal{S}_2} E$. A l'aide des formules (1) et (2) on peut définir $\alpha_{2,n}(v)$ et $\beta_{2,n}(v)$. On montre par continuité que les majorations (3) et (4) sont encore valables. On pose :

$$\det_2(1-v) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{2,n}(v), \qquad r_2(v) = \sum_{n=0}^{\infty} (\beta_{2,n}(v))^{\sim}.$$

On peut alors démontrer le résultat suivant :

Théorème 6. — *Pour que* $1-v$ *soit inversible dans* H(E), [*ou pour que* $1-\tilde{v}$ *soit inversible dans* $\mathcal{L}$(E)], *il faut et suffit que* $\det_2(1-v)$ *soit différent de zéro. On a alors la formule* $(1-\tilde{v})^{-1} = [r_2(v)/\det_2(1-v)]$.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Grothendieck, *Thèse. Memoirs of the A. M. S.*, 1955.

(2) Grothendieck, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 384, 1956, p. 319.

(3) Grothendieck, *Boletim da Sociedade de Mat.*, Sao Paulo, 8, 1956, p. 1-79.

(4) Ruston, *Proc. Math. Soc. London*, (2), 53, 1951, p. 109-124.

(5) Schatten, *A theory of cross-spaces*, Princeton, 1950.

(6) Smithies, *Duke Mat. J.*, 8, 1941, p. 107-130.

(7) L'ordre de multiplicité de la valeur propre z_i est la dimension de $\bigcup_n \ker(T-z_i)^n$.

(23, *allée de Trévise, Sceaux, Seine.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Recherche des valeurs propres d'une matrice : algorithme* MR. Note (*) de M[lle] **Françoise Laborde**, transmise par M. Jean Leray.

1. Procédé numérique pour la recherche des valeurs propres d'une matrice généralisant ceux de Rutishauser (LR) et Francis (QR). 2. Une accélération de la convergence de ces algorithmes.

1. Algorithme MR. — 1° *Décomposition d'une matrice* A *sous forme* MR *relativement à* N. — $\mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$ est l'ensemble des matrices carrées de dimension $n \times n$ sur $\mathbf{C}$.

Notation : A et N sont des matrices régulières $\in \mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$; A^{H} est la matrice conjuguée-transposée de A; I est la matrice unité $\in \mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$; R est une matrice triangulaire supérieure et L une matrice triangulaire inférieure à diagonale unité.

Définition. — On dit que A *est décomposée en* MR *relativement à* N s'il existe des matrices R et L telles que $A = MR$ et $NM = L$, ou encore $NA = LR$.

Si $N = I$ on trouve la décomposition de Gauss $A = LR$.

Si $N = M^{\mathrm{H}}$ on trouve la décomposition de Schmidt $A = MR$, où M est unitaire ($M^{\mathrm{H}}M = L$ qui doit être hermitienne, donc $M^{\mathrm{H}}M = I$).

2° *Algorithme.* — Soit une suite de matrices régulières $P_1, \ldots, P_s, \ldots$, données ou construites par l'algorithme, et une matrice A régulière dont on cherche les valeurs propres. On forme, si cela est possible, une suite de matrices A_s semblables à A de la façon suivante :

$$
\begin{array}{lll}
A = A_1 = M_1 R_1 & \text{relativement à } N_1 = P_1 ; & N_1 M_1 = L_1 ; \\
\quad A_2 = R_1 M_1 = M_1^{-1} A_1 M_1 ; & & \\
\quad\quad = M_2 R_2 & \text{relativement à } N_2 = P_2 M_1 ; & N_2 M_2 = L_2 ; \\
\quad \ldots\ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots ; \\
\quad A_s = M_s R_s & \text{relativement à } N_s = P_s M_1 \ldots M_{s-1} ; & N_s M_s = L_s = P_s M_1 \ldots M_s .
\end{array}
$$

L'algorithme LR ([1]) correspond à $P_s = I$, l'algorithme QR ([2]) correspond à $N_s = M_s^{\mathrm{H}}$, c'est-à-dire

$$P_s = (M_1 \ldots M_s)^{\mathrm{H}} = M_s^{\mathrm{H}} P_{s-1}.$$

La suite ainsi formée est-elle convergente ?

On pose $\mu_s = M_1 \ldots M_s$, alors $A_{s+1} = \mu_s^{-1} A_1 \mu_s$, $L_s = P_s \mu_s$.

On a immédiatement les propriétés suivantes :

a. A_s converge si et seulement si μ_s converge;

b. μ_s est une matrice de décomposition de A^s relativement à P_s.

Dans ce qui suit, nous supposerons les P_s *données a priori* (généralisation de LR). La décomposition $A = MR$ relative à N *donnée* existe si et seulement

si les déterminants principaux de NA sont non nuls (à cause de la régularité de N et A) et alors elle est *unique*.

3° *Convergence de l'algorithme lorsque les* P_s *sont données.* — On peut démontrer le :

LEMME. — *L'ensemble des matrices* A *régulières admettant une décomposition de Gauss* LR *est un ouvert* Ω *de l'ensemble des matrices régulières inclus dans* $\mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$.

De plus, l'application $A \to L$ *de* Ω *dans l'ensemble des matrices régulières est continue sur* Ω.

ainsi que le :

THÉORÈME 1. — *Étant données une matrice* A *régulière* $\in \mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$, *et une suite de matrices régulières* $P_1, \ldots, P_s, \ldots \in \mathcal{M}_{n,n}(\mathbf{C})$ *qui vérifient les hypothèses suivantes :*

— *quel que soit s, la décomposition* $A_s = M_s R_s$ *relative à* $N_s = P_s M_1 \ldots M_{s-1}$ *existe;*

— *les valeurs propres* λ_i, $i = 1, \ldots, n$ *de* A *sont réelles et telles que* $|\lambda_1| > |\lambda_2| \ldots > |\lambda_n| > 0$, *donc* A *est diagonisable, on pose* $A = XDX^{-1}$, $D = (\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$;

— *la suite* P_s *tend vers* P;

— *la décomposition* $X = M_X R_X$ *relative à* P *existe;*

— *la décomposition* $X^{-1} = Y = L_Y R_Y$ *existe,*

alors μ_s *tend vers* M_X.

D'où le :

COROLLAIRE. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, A_s *tend vers une matrice triangulaire supérieure ayant les valeurs propres de* A *ordonnées en valeur absolue sur la diagonale.*

En effet :

$$A_{s+1} = \mu_s^{-1} A \mu_s \xrightarrow[s \to \infty]{} M_X^{-1} A M_X = R_X D R_X^{-1}.$$

2. ACCÉLÉRATION DE LA CONVERGENCE DE L'ALGORITHME LR [1]. — 1° *Étude de la convergence.* — Au $s^{\text{ième}}$ pas, $A_s = L_s R_s$, on pose

$$\Lambda_s = L_1 \ldots L_s, \quad \rho_s = R_s \ldots R_1, \quad X = L_X R_X.$$

$A_{s+1} = \Lambda_s^{-1} A \Lambda_s$ tend vers $A_\infty = R_X D R_X^{-1}$ à la vitesse où Λ_s tend vers L_X. Or

$$\begin{aligned} A^s &= \Lambda_s \rho_s \\ &= XD^s Y = L_X R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1} R_X D^s R_Y \end{aligned}$$

et $R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1}$ qui tend vers I quand s tend vers l'infini, admet la décomposition $L_s^* R_s^*$.

D'où le :

THÉORÈME 2. — $\Lambda_s - L_X = L_X(L_s^* - I)$, *où* L_s^* *est défini par* $R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1} = L_s^* R_s^*$.

Soit $\eta_s = L_s^* - I$. Si l'on considère des normes multiplicatives de matrices, par exemple :

$$\|A\| = \max_{x \neq 0} \frac{\varphi(Ax)}{\varphi(x)},$$

où $\varphi(x)$ est une norme du vecteur x, il vient

$$\frac{\| \Lambda_s - L_X \|}{\| L_X \|} \leq \| \eta_s \|.$$

Prenant $(\lambda_{j+1}/\lambda_j)^s$ $(j = 1, \ldots, n-1)$, pour infiniment petit principal, nous pouvons calculer η_s au 1er ordre : c'est la partie sous diagonale de $R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1}$.

Si $\eta_s = (\eta_{ij}^s)$, $R_X = (r_{ij}^X)$, $L_Y = (l_{ij}^Y)$, il vient

$$\eta_s : \begin{cases} \eta_{ij}^s = 0 & \text{si } i \neq j+1; \\ \eta_{j+1\,j}^s = \dfrac{r_{j+1\,j+1}^X}{r_{jj}^X}\, l_{j+1\,j}^Y \left(\dfrac{\lambda_{j+1}}{\lambda_j}\right)^s & (j = 1, \ldots, n-1). \end{cases}$$

Avec φ définie par

$$\varphi(x) = \max_{i=1,\ldots,n} |x_i|, \qquad \| \eta_s \| = \max_{j=1,\ldots,n-1} |\eta_{j+1\,j}^s|.$$

Donc en général la convergence de Λ_s vers L_X (donc de A_{s+1} vers A_∞) est de l'ordre de $(\lambda_{j+1}/\lambda_j)^s$. Peut-on l'accélérer ?

a. On diminue $\| \eta_s \|$ en partant de $A' = QAQ^{-1}$, où $Q = (q_1, \ldots, q_n)$ est une matrice diagonale telle que $|q_1| > |q_2| \ldots > |q_n| > 0$. Donc l'algorithme défini à partir de A' converge au moins aussi vite que celui défini à partir de A.

b. Les termes de $L_s^*(I - \eta_s) - I$ sont nuls au 1er ordre.

D'où la :

PROPOSITION 1. — *La convergence de* $\Lambda'_s = \Lambda_s(I - \eta_s)$ *vers* L_X *est quadratique.*

2° *Application pratique.* — η_s est déterminée par la connaissance de R_X, L_Y et des λ_i. R_X est une matrice de vecteurs propres de A_∞, définis chacun à un facteur près. On peut supposer que $r_{jj}^X = 1$, $j = 1, \ldots, n$. Lorsque la convergence commence à se manifester, on approche à chaque itération L_Y par L_{Y_s} telle que $Y_s = V_s^{-1} . \Lambda_s^{-1}$, où V_s est la matrice des vecteurs propres de R_s tels que la $j^{\text{ième}}$ composante du $j^{\text{ième}}$ vecteur propre soit égale à 1.

Si l'on note $R_s = (r_{ij}^s)$, au $s^{\text{ième}}$ pas on approche les $\eta_{j+1\,j}^s$ par les nombres :

$$l_{j+1\,j}^{Y_s} \left(\frac{r_{j+1\,j+1}^s}{r_{jj}^s}\right)^s \qquad (j = 1, \ldots, n-1).$$

Lorsque $\| \Lambda'_s - \Lambda'_{s-1} \|$ a atteint la précision cherchée, on arrête l'algorithme et l'on calcule A_∞ par $\Lambda_s'^{-1} A_1 \Lambda'_s$.

Pour les matrices testées, d'ordre 3, 10 et 12 telles que $\max_{i=1,\ldots,n-1} |\lambda_{i+1}/\lambda_i|$ varie entre 0,9 et 0,95, on obtient pour un même nombre d'itérations, un à deux chiffres significatifs de plus sur sept par la méthode accélérée.

Par exemple, pour la matrice-test $A(^3) \in \mathfrak{M}_{10,10}$ définie par

$$a_{ij} = (\delta_{ij} + 1)\lambda_j - \frac{\lambda_i}{n+1} - \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n}{n+1} \qquad (n = 10;\ i, j = 1, \ldots, n),$$

où les λ_i sont les valeurs propres : 12; 11; 10,5; 10; 9; 8; 6; 5,5; 5; 3 $(0,6 < |\lambda_{i+1}/\lambda_i| < 0,95)$.

On trouve à la 39e itération :

Méthode accélérée.	LR.
12,000 68	12,002 15
11,001 48	11,002 14
10,499 34	10,498 94
9,998 67	9,997 29
8,999 85	8,999 67
7,999 98	7,999 70
6,000 06	6,000 54
5,499 99	5,499 93
4,999 95	4,999 52
2,999 99	2,999 99

3. Accélération de la convergence de l'algorithme QR ([2]). — On désigne par Q une matrice unitaire. La décomposition de Schmidt $A = QR$ est toujours possible, elle est *unique*, A étant régulière, si l'on impose, par exemple, la condition supplémentaire : R est à diagonale positive, ce que l'on suppose réalisé dans ce qui suit.

Au $s^{\text{ième}}$ pas, $A_s = Q_s R_s$, on pose $\chi_s = Q_1 \ldots Q_s$, $X = Q_X R_X$.

On sait que si A a ses valeurs propres réelles telles que $|\lambda_1| > |\lambda_2| \ldots > |\lambda_n| > 0$, si $X^{-1} = Y$ est décomposable en $L_Y R_Y$, alors $\delta' \delta^s \chi_s \to Q_X$, où δ' et δ sont deux matrices diagonales unitaires.

On pose $\tilde{\chi}_s = \delta' \delta^s \chi_s$, on a le :

Théorème 3. — $\tilde{\chi}_s - Q_X = Q_X(Q_s^* - I)$, *où* Q_s^* *est définie par* $R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1} = Q_s^* R_s^*$.

A_{s+1} devient triangulaire supérieure à la vitesse où $\tilde{\chi}_s$ tend vers Q_X.

On pose $\gamma_s = \tilde{\chi}_s - Q_X$ qu'on calcule au 1er ordre d'une façon analogue à celle du paragraphe 2. γ_s représente la matrice antihermitienne déduite de la partie inférieure de $R_X D^s L_Y D^{-s} R_X^{-1}$, $(\gamma_s^{\text{H}} = -\gamma_s)$,

$$\gamma_s : \begin{cases} \bar{\gamma}_{ij}^s = 0 \quad \text{si} \quad i \neq j-1 \quad \text{et} \quad j+1; \\ \gamma_{j+1\,j}^s = -\bar{\gamma}_{j\,j+1}^s = \dfrac{r_{j+1\,j+1}^X}{r_{jj}^X}\, l_{j+1\,j}^Y \left(\dfrac{\lambda_{j+1}}{\lambda_j}\right)^s \qquad (j = 1, \ldots, n-1). \end{cases}$$

On a la :

Proposition 2. — *La convergence de* $\tilde{\chi}'_s = \tilde{\chi}_s(I - \gamma_s)$ *vers* Q_X *est quadratique.*

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) Rutishauser, N. B. S., *Appl. Math. Series*, n° 18, 1958, p. 47-81.

([2]) Francis, *Computer J.*, n° 4, 1961-1962, p. 265-271.

([4]) Gastinel, *Matrices du 2e degré et normes générales en Analyse numérique linéaire* (*Thèse*, S. D. I. T., 1962, p. 15-16).

(14, *rue Blériot, Grenoble, Isère.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'ergodicité uniforme des chaînes de Markoff variables et multiples.* Note (*) de M. **Marius Iosifescu**, présentée par M. Paul Lévy.

Conditions nécessaires et suffisantes pour l'ergodicité uniforme (forte ou faible) des chaînes de Markoff variables et multiples à un ensemble arbitraire d'états.

1. Soit $(X, \mathcal{F})$ un espace mesurable et pour $n \in N^* = \{1, 2, \ldots\}$, soit $(X^{(n)}, \mathcal{F}^{(n)})$ l'espace mesurable produit de n espaces $(X, \mathcal{F})$. Pour $k \in N^*$ donné, soit $\{Q^{(m,1)}\}_{m \in N^*}$ une suite de fonctions réelles définies sur $X^{(k)} \times \mathcal{F}$ telles que $Q^{(m,1)}(x^{(k)}, .)$ soit une probabilité sur $\mathcal{F}$ pour tout $x^{(k)} = (x_1, \ldots, x_k) \in X^{(k)}$ et $Q^{(m,1)}(., A)$ soit une fonction $\mathcal{F}^{(k)}$-mesurable pour tout $A \in \mathcal{F}$. Pour $l \in N^*$ et $y^{(l)} = (y_1, \ldots, y_l) \in X^{(l)}$ soit $u(. ; y^{(l)})$ l'application de $X^{(k)}$ sur lui-même définie par les relations

$$u(x^{(k)}; y^{(l)}) = \begin{cases} (x_{l+1}, \ldots, x_k, y_1, \ldots, y_l) & \text{pour } k > l, \\ (y_{l-k+1}, \ldots, y_l) & \text{pour } k \leqq l. \end{cases}$$

Pour chaque l, $m \in N^*$, soit $Q_l^{(m,1)}$ la fonction définie sur $X^{(k)} \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$Q_l^{(m,1)} = Q^{(m,1)} \quad \text{si} \quad l = 1$$

$$Q_l^{(m,1)}(x^{(k)}, A^{(l)}) = \int_X Q^{(m,1)}(x^{(k)}, dy_1) \int_X Q^{(m+1,1)}(u(x^{(k)}; y_1), dy_2) \int_X \cdots \times \int_X Q^{(m+l-1,1)}(u(x^{(k)}; y^{(l-1)}), dy_l)\, \chi_{A^{(l)}}(y^{(l)})$$

si $l \geqq 2$, où $\chi_{A^{(l)}}$ est l'indicateur de l'ensemble $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$. Pour chaque l m, $n \in N^*$, soit aussi $Q_l^{(m,n)}$ la fonction définie sur $X^{(k)} \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$Q_l^{(m,n)} = Q_l^{(m,1)} \quad \text{si} \quad n = 1,$$

$$Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) = \int_X Q^{(m,1)}(x^{(k)}, dy)\, Q_l^{(m+1,n-1)}(u(x^{(k)}; y), A^{(l)}) \quad \text{si} \quad n \geqq 2.$$

L'interprétation probabiliste des fonctions $Q_l^{(m,n)}$ est très simple. La suite $\{Q^{(m,1)}\}_{m \in N^*}$ définit une chaîne de Markoff variable et multiple d'ordre k dont l'espace des états est X. Plus précisément, il existe un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{K}, P)$ et une suite de variables aléatoires $(\xi_{n-k})_{n \in N^*}$ définies sur Ω et à valeurs dans X tels que

$$P(\xi_m \in A \mid \xi_{m-j}, 1 \leqq j \leqq m + k - 1) = Q^{(m,1)}((\xi_{m-k}, \ldots, \xi_{m-1}), A)$$

presque sûrement pour chaque $m \in N^*$, $A \in \mathcal{F}$. On voit sans peine que

$$P((\xi_{m+n-1}, \ldots, \xi_{m+n+l-2}) \in A^{(l)} \mid \xi_{m-j}, 1 \leqq j \leqq m + k - 1) = Q_l^{(m,n)}((\xi_{m-k}, \ldots, \xi_{m-1}), A^{(l)})),$$

presque sûrement pour chaque l, m, $n \in N^*$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$. Les fonctions $Q_l^{(m,n)}$

vérifient l'équation

$$Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) = \int_{X^{(k)}} Q_k^{(m,s-k+1)}(x^{(k)}, dy^{(k)})\, Q_l^{(m+s,n-s)}(y^{(k)}, A^{(l)}), \qquad k \leqq s < n,$$

qui doit être considérée comme une généralisation de l'équation de Chapman-Kolmogoroff.

DÉFINITION 1. — *Nous dirons qu'on a une ergodicité forte uniforme si pour chaque* $l \in N^*$, *il existe une probabilité* Q_l^* *sur* $\mathcal{F}^{(l)}$ *telle que*

$$\lim_{n \to \infty} Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) = Q_l^*(A^{(l)})$$

uniformément par rapport à $x^{(k)} \in X^{(k)}$, l, $m \in N^*$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

DÉFINITION 2. — *Nous dirons qu'on a une ergodicité faible uniforme si*

$$\lim_{n \to \infty} | Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) - Q_l^{(m,n)}(y^{(k)}, A^{(l)}) | = 0$$

uniformément par rapport à $x^{(k)}$, $y^{(k)} \in X^{(k)}$, l, $m \in N^*$, $A^{(l)} \subset \mathcal{F}^{(l)}$.

DÉFINITION 3. — *Les fonctions* $Q_k^{(m,n)}$ *satisfont à la condition* $(M_k)_{m_0}$ *s'il existe* $n_0 \in N^*$ *et* $\delta > 0$ *tels que pour toute partition* $A_1^{(k)} \cup A_2^{(k)} = X^{(k)}$, $A_i^{(k)}$, $\in \mathcal{F}^{(k)}$, $i = 1, 2$ *on ait, soit*

$$Q_k^{(m,n_0)}(x^{(k)}, A_1^{(k)}) > \delta \quad \textit{pour chaque } x^{(k)} \in X^{(k)} \textit{ et } m > \sup(m_0, k),$$

soit

$$Q_k^{(m,n_0)}(x^{(k)}, A_2^{(k)}) > \delta \quad \textit{pour chaque } x^{(k)} \in X^{(k)} \textit{ et } m > \sup(m_0, k).$$

DÉFINITION 4. — *Les fonctions* $Q_k^{(m,n)}$ *satisfont à la condition* $(C_k)_{m_0}$ *s'il existe* $n_0 \in N^*$ *et* $\delta > 0$ *tels que pour chaque* $x^{(k)}$, $y^{(k)} \in X^{(k)}$, $A^{(k)} \in \mathcal{F}^{(k)}$, m', $m'' > \sup(m_0, k)$ *on ait*

$$| Q_k^{(m',n_0)}(x^{(k)}, A^{(k)}) - Q_k^{(m'',n_0)}(y^{(k)}, A^{(k)}) | < 1 - \delta.$$

DÉFINITION 5. — *Les fonctions* $Q_k^{(m,n)}$ *satisfont à la condition* $(M'_k)_{m_0}$ *s'il existe* $n_0 \in N^*$ *et* $\delta > 0$ *tels que pour toute partition* $A_1^{(k)} \cup A_2^{(k)} = X^{(k)}$, $A_i^{(k)}$, $\in \mathcal{F}^{(k)}$, $i = 1, 2$ *et pour tout* $m > \sup(m_0, k)$ *on ait, soit*

$$Q_k^{(m,n_0)}(x^{(k)}, A_1^{(k)}) > \delta \quad \textit{pour chaque } x^{(k)} \in X^{(k)},$$

soit

$$Q_k^{(m,n_0)}(x^{(k)}, A_2^{(k)}) > \delta \quad \textit{pour chaque } x^{(k)} \in X^{(k)}.$$

DÉFINITION 6. — *Les fonctions* $Q_k^{(m,n)}$ *satisfont à la condition* $(C'_k)_{m_0}$ *s'il existe* $n_0 \in N^*$ *et* $\delta > 0$ *tels que pour chaque* $x^{(k)}$, $y^{(k)} \in X^{(k)}$, $A^{(k)} \in \mathcal{F}^{(k)}$, $m > \sup(m_0, k)$ *on ait*

$$| Q_k^{(m,n_0)}(x^{(k)}, A^{(k)} - Q_k^{(m,n_0)}(y^{(k)}, A^{(k)}) | < 1 - \delta.$$

On voit sans peine que les conditions $(M_k)_{m_0}$ et $(C_k)_{m_0}$ sont équivalentes de même que les conditions $(M'_k)_{m_0}$ et $(C'_k)_{m_0}$.

Posons

$$a_n = \sup | Q^{(m'+n,1)}(x^{(k)}, A) - Q^{(m''+n,1)}(x^{(k)}, A) |,$$

la borne supérieure étant prise pour $x^{(k)} \in X^{(k)}$, $A \in F$, m', $m'' \in N^\star$.

THÉORÈME 1. — *La condition $(M_k)_{m_0}$ est nécessaire pour l'ergodicité forte uniforme d'une chaîne de Markoff variable et multiple d'ordre k. Si*

$$\sum_{n \in N^\star} a_n < \infty,$$

alors la condition $(M_k)_{m_0}$ est aussi suffisante pour l'ergodicité forte uniforme de la chaîne de Markoff considérée et l'on a

$$| Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) - Q_l^{\infty}(A^{(l)}) | \leq \inf_{k+n_0+\sup(m_0,k)-1 \leq s \leq n-1} \left(\frac{\sum_{j \geq s} a_j}{\delta} + (1-\delta)^{\frac{n-1}{s}-1} \right)$$

pour chaque l, $m \in N^\star$, $n \geq k + n_0 + \sup(m_0, k)$, $x^{(k)} \in X^{(k)}$, $A^{(l)} \in \mathfrak{F}^{(l)}$.

THÉORÈME 2. — *La condition $(M'_k)_{m_0}$ est nécessaire et suffisante pour l'ergodicité faible uniforme d'une chaîne de Markoff variable et multiple d'ordre k et l'on a*

$$| Q_l^{(m,n)}(x^{(k)}, A^{(l)}) - Q_l^{(m,n)}(y^{(k)}, A^{(l)}) | \leq (1-\delta)^{\frac{n-1}{k+n_0+\sup(m_0,k)-1}-1}$$

pour l, $m \in N^\star$, $n \geq k + n_0 + \sup(m_0, k)$, $x^{(k)}$, $y^{(k)} \in X^{(k)}$, $A^{(l)} \in \mathfrak{F}^{(l)}$.

Les majorantes ci-dessus peuvent être utilisées entre autres à trouver des bornes inférieures des coefficients d'indépendance [1] de la chaîne considérée.

Pour les chaînes de Markoff constantes ($Q^{(m,1)} = Q$ pour $m \in N^\star$) on a $a_n = 0$, $n \in N^\star$ et les deux genres d'ergodicité que nous avons examinés coïncident.

Les démonstrations directes des théorèmes 1 et 2 qui ont été tout d'abord obtenus d'une façon indirecte en étudiant les systèmes aléatoires à liaisons complètes [[2], [3], [4]] seront publiées dans un périodique roumain.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

[1] M. IOSIFESCU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5678.

[2] M. IOSIFESCU, *Revue math. pures et appl., Acad. R. P. R.*, 8, 1963, p. 611-645; 9, 1964, p. 91-92 (en russe).

[3] M. IOSIFESCU, *Sur l'ergodicité uniforme des systèmes aléatoires homogènes à liaisons complètes* (*Bull. Soc. Sc. Math. Phys. de la R. P. R.*, 1965, à paraître).

[4] M. IOSIFESCU, *Systèmes aléatoires non homogènes à liaisons complètes à un ensemble quelconque d'états* (*Bull. Soc. Sc. Math. Phys. de la R. P. R.*, 1965, à paraître).

(*Académie de la République Populaire Roumaine,*
Centre de Statistique mathématique,
47, *rue Mihail-Eminescu, Bucarest*, 3e, *Roumanie.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Translation d'un écran vertical mince dans un milieu pulvérulent limité par un plan horizontal. Formules approchées.* Note (*) de M. **Louis-Marie Boucraut**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note précédente (1), dont nous reprenons les notations, nous avons décrit les différents schémas de déformation d'un sol pulvérulent non chargé, sollicité par un écran vertical mince, animé d'un mouvement de translation sous l'action d'une force horizontale.

Nous avons ainsi défini deux régimes :

— le premier correspondant à $o \leq \lambda \leq \lambda_c$;

— le second correspondant à $\lambda > \lambda_c$.

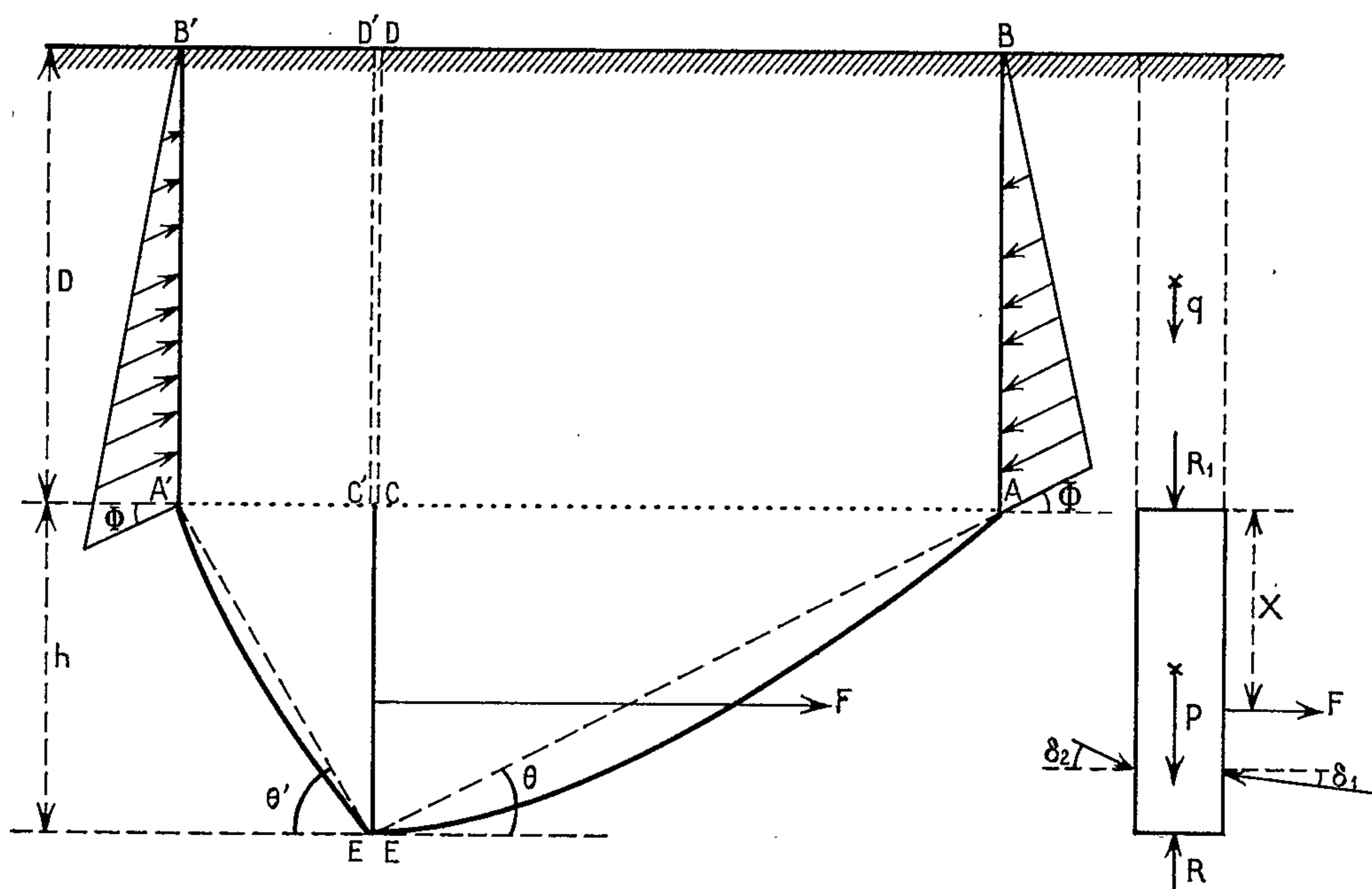


Fig. 1.

Dans la présente Note, nous étudions le premier cas : $o \leq \lambda \leq \lambda_c$. Notre but est de donner l'expression de la résultante des forces appliquées à l'écran qui provoque la rupture de l'équilibre. Nous proposons les formules pour l'équilibre limite plan, obtenues soit en utilisant certaines solutions des équations de la plasticité parfaite, soit à partir de raisonnements globaux appropriés. Nous avons, de plus, vérifié que le schéma de calcul proposé conduit à une répartition des contraintes sur l'écran (composantes normales et tangentielles) conforme à la répartition expérimentale mesurée au moyen de jauges de contraintes [*cf.* (2)].

Nous étendons, en outre, ces formules au cas tridimensionnel. Nous avons vérifié que les trois équations de l'équilibre de l'écran sont satisfaites dans tous les cas. Ceci nous conduira tout naturellement à donner des limites théoriques à l'inclinaison des contraintes de part et d'autre de l'écran; les prévisions théoriques sont en bon accord avec l'expérience.

1. Aspect statique $0 \leqq \lambda \leqq \lambda_c$ (*Phénomène plan*). — *a. Exposé de la méthode de calcul.* — Nous admettons que devant l'écran se trouve un dièdre en plasticité parfaite (*fig.* 1); le volume de sol CABD tend à se soulever; il exerce sur CA des forces dont la résultante est égale à son

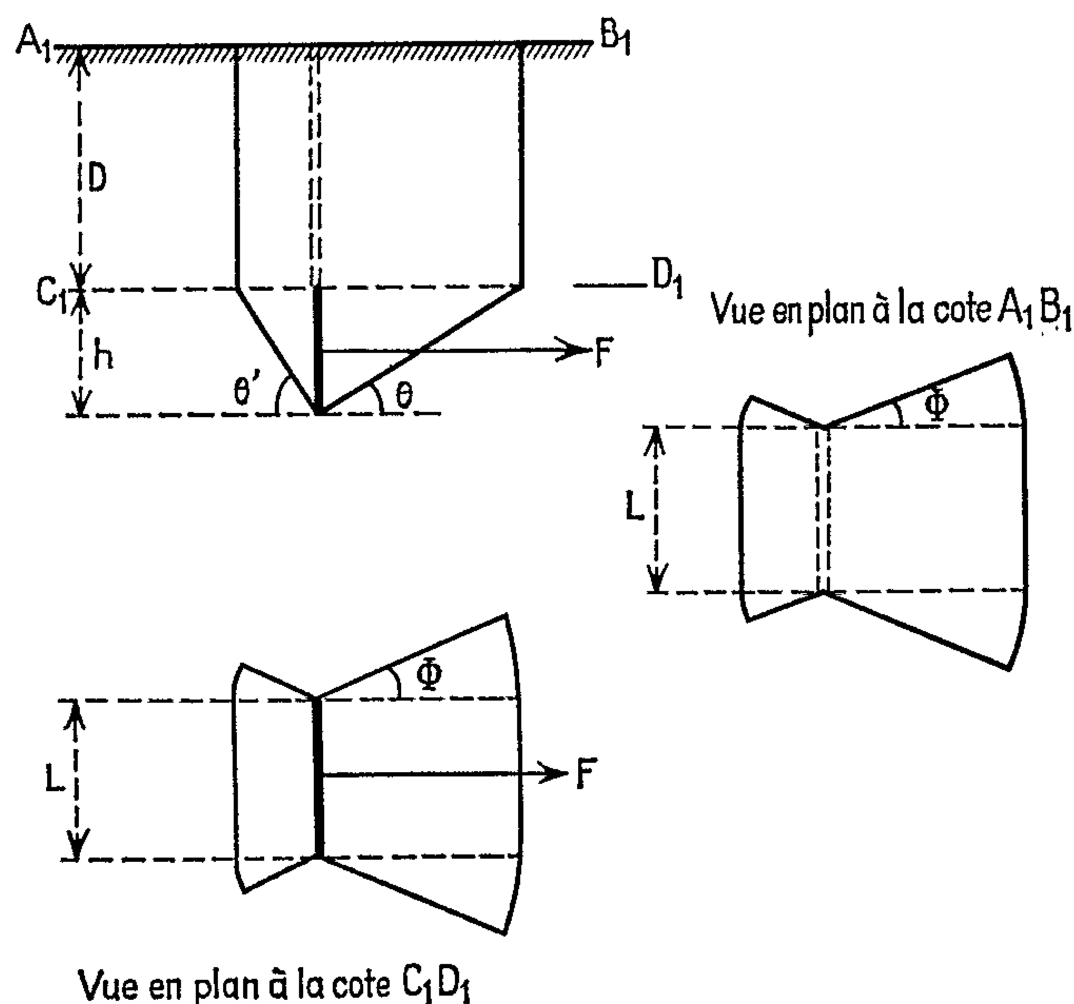


Fig. 2.

poids augmenté des forces de frottement sur les faces AB et CD le long desquelles l'équilibre est supposé en butée ($\delta = \Phi$); de même à l'arrière de l'écran, la résultante des forces exercées sur C' A' est égale au poids du volume C'A'B'D' diminué des forces de frottement sur A'B' et C'D', l'équilibre limite le long de ces faces est supposé en poussée ($\delta = -\Phi$). L'effort sur l'écran est calculé en écrivant les équations d'équilibre des dièdres latéraux, soumis aux surcharges précédentes.

b. Conditions d'équilibre. — Les conditions d'équilibre pour l'écran s'écrivent

$$(1)\quad \frac{1}{2}(b \sin\delta_1 - p \sin\delta_2) + (b' \sin\delta_1 - p' \sin\delta_2)\lambda + \left(\frac{b'\bar{b}}{l_a}\sin\delta_1 + \frac{p'\bar{p}}{l'_a}\sin\delta_2\right)\sin\Phi\lambda^2 + \frac{R}{\gamma h^2 l} - \frac{P}{\gamma h^2 l} - \frac{q}{\gamma h^2 l} - \frac{R_1}{\gamma h^2 l} = 0,$$

$$\text{avec}\quad R \neq R_1.$$

$$(2)\qquad \frac{1}{2}(b\cos\delta_1 - p\cos\delta_2) + (b'\cos\delta_1 - p'\cos\delta_2)\lambda + \left(\frac{b'\overline{b}}{l_a}\cos\delta_1 + \frac{p'\overline{p}}{l'_a}\cos\delta_2\right)\sin\Phi\lambda^2 - \frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 l} = 0,$$

$$(3)\qquad \frac{1}{3}(b\cos\delta_1 - p\cos\delta_2) + \frac{1}{2}(b'\cos\delta_1 - p'\cos\delta_2)\lambda + \frac{1}{2}\left(\frac{b'\overline{b}}{l_a}\cos\delta_1 + \frac{p'\overline{p}}{l'_a}\cos\delta_2\right)\sin\Phi\lambda^2 - \frac{F^{(2)}X}{\gamma h^3 l} = 0,$$

où l'on désigne par b et p, coefficients de butée et de poussée en milieu pesant [*cf.* ([2])]; b' et p', coefficients de butée et de poussée en milieu non pesant [*cf.* ([2])]; $\overline{b} = \overline{p} = \cos\Phi$ (Φ étant l'angle de frottement interne du massif) :

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{cotg}\theta &= l_a = \frac{AC}{h}\\ \operatorname{cotg}\theta' &= l'_a = \frac{A'C'}{h}\end{aligned}\right\}$$
Ces deux grandeurs peuvent être explicitement déterminées en supposant le milieu non pesant [*cf.* ([2])].

δ_1, δ_2, respectivement inclinaison des contraintes sur les faces CE et C'E';
P, poids de l'écran;
R, R_1, respectivement réaction à la base et au sommet de l'écran;
q, poids du sol au-dessus de l'écran;
$F^{(2)}$, la force horizontale [*cf.* ([1])] appliquée à l'écran; l'indice 2 indique qu'il s'agit du cas bidimensionnel;
l étant l'épaisseur du massif et de la plaque.

c. Calcul pratique. — Nos mesures expérimentales montrent :
— d'une part que δ_1 vérifie les inégalités $0 \leq \delta_1 \leq \Phi/2$;
— d'autre part que δ_1 diminue lorsque λ augmente.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de $F^{(2)}/\gamma h^2 l$, force maximale à deux dimensions, pour les deux valeurs extrêmes de δ_1.

$$\frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 l}.$$

Φ.		λ. 0.	2.	4.	6.
25°.	$\delta_1 = 0$	1,030	8,530	22,795	43,825
	$\delta_1 = \frac{\Phi}{2}$	1,470	10,195	24,959	45,771
30°.	$\delta_1 = 0$	1,334	10,667	28,000	53,327
	$\delta_1 = \frac{\Phi}{2}$	2,082	13,575	32,406	58,576
40°.	$\delta_1 = 0$	2,192	16,100	40,289	74,762
	$\delta_1 = \frac{\Phi}{2}$	4,445	26,717	60,119	104,650

Remarque. — La méthode approchée que nous proposons est en bon accord avec les résultats expérimentaux [*cf.* ([2])].

2. Aspect statique $0 \leq \lambda \leq \lambda_c$ (*Cas tridimensionnel*). — Soit une plaque rectangulaire de largeur L dans un milieu pulvérulent à trois dimensions. L'expérience montre que le sol est refoulé devant la plaque, sur une largeur supérieure à L. Nous supposons qu'elle a la forme donnée par la figure 2, c'est-à-dire qu'au volume en mouvement dans un problème à deux dimensions, nous ajoutons les volumes engendrés par une rotation d'angle Φ des surfaces : ABDC et A′ B′ D′ C′.

En utilisant un calcul analogue au précédent, on obtient

$$\frac{F^{(3)}}{\gamma h^2 L} = \frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 L} + \frac{F_c}{\gamma h^2 L} \frac{h}{L}, \qquad (4)$$

avec

$$\frac{F_c}{\gamma h^2 L} = \frac{\Phi}{3}(b \operatorname{cotg}\theta - p \operatorname{cotg}\theta') \cos\delta + \Phi(b' \operatorname{cotg}\theta - p' \operatorname{cotg}\theta') \cos\delta\lambda + (b'\bar{b} + p'p) \sin\Phi \cos\delta\lambda^2(1 + \Phi)$$

(en prenant $\delta_1 = \delta_2 = \delta$).

Le tableau suivant donne le terme $F_c/\gamma h^2 L$.

$\frac{F_c}{\gamma h^2 L}$.

Φ.		λ. 0.	2.	4.
25°.	$\delta = 0$	0,525	9,994	32,098
	$\delta = \frac{\Phi}{2}$	1,014	15,531	47,328
30°.	$\delta = 0$	0,873	14,909	46,536
	$\delta = \frac{\Phi}{2}$	1,916	25,503	74,613
40°.	$\delta = 0$	2,272	32,016	93,982
	$\delta = \frac{\Phi}{2}$	7,299	78,705	210,525

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) J. Biarez et L.-M. Boucraut, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 638.

([2]) L.-M. Boucraut, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, octobre 1964.

HYDRAULIQUE. — *Recherches en soufflerie sur l'action relative de la houle et du vent.* Note (*) de MM. **Jean Larras** et **Albert Claria**, transmise par M. Léopold Escande.

L'action du vent tend à renforcer l'amplitude de la houle tant que la cambrure ne dépasse pas 9 à 10 %. Mais elle tend à réduire, ou du moins à limiter cette amplitude, de façon que la cambrure ait du mal à dépasser 10 à 11 % et qu'elle ne puisse pratiquement pas atteindre les 13 % donnés par Stokes comme cambrure limite de la houle irrotationnelle.

1. Nous avons indiqué dans deux Notes antérieures ([1]) quelle est l'action du vent à la surface de la houle, et comment les pressions dynamiques s'y répartissent, pour des cambrures de houle de 1,67, 3,33 et 5,00 %.

La présente Note a pour objet d'indiquer ce qu'il advient de ces résultats pour des cambrures de 7, 9, 11 et 13 % dans les mêmes conditions d'expérience que précédemment.

2. Les pressions dynamiques du vent continuent d'être presque entièrement symétriques de part et d'autre des crêtes jusqu'à la cambrure de 9 à 10 % qu'on ne rencontre qu'exceptionnellement dans la nature. Les surpressions dynamiques sur les crêtes sont également toujours plus fortes que les dépressions dans les creux, et la différence totale de pression entre les crêtes et les creux reste grossièrement proportionnelle à la cambrure jusqu'à cette même limite de 9 à 10 %.

L'action du vent tend donc à renforcer l'amplitude de la houle tant que la cambrure ne dépasse pas 9 à 10 %.

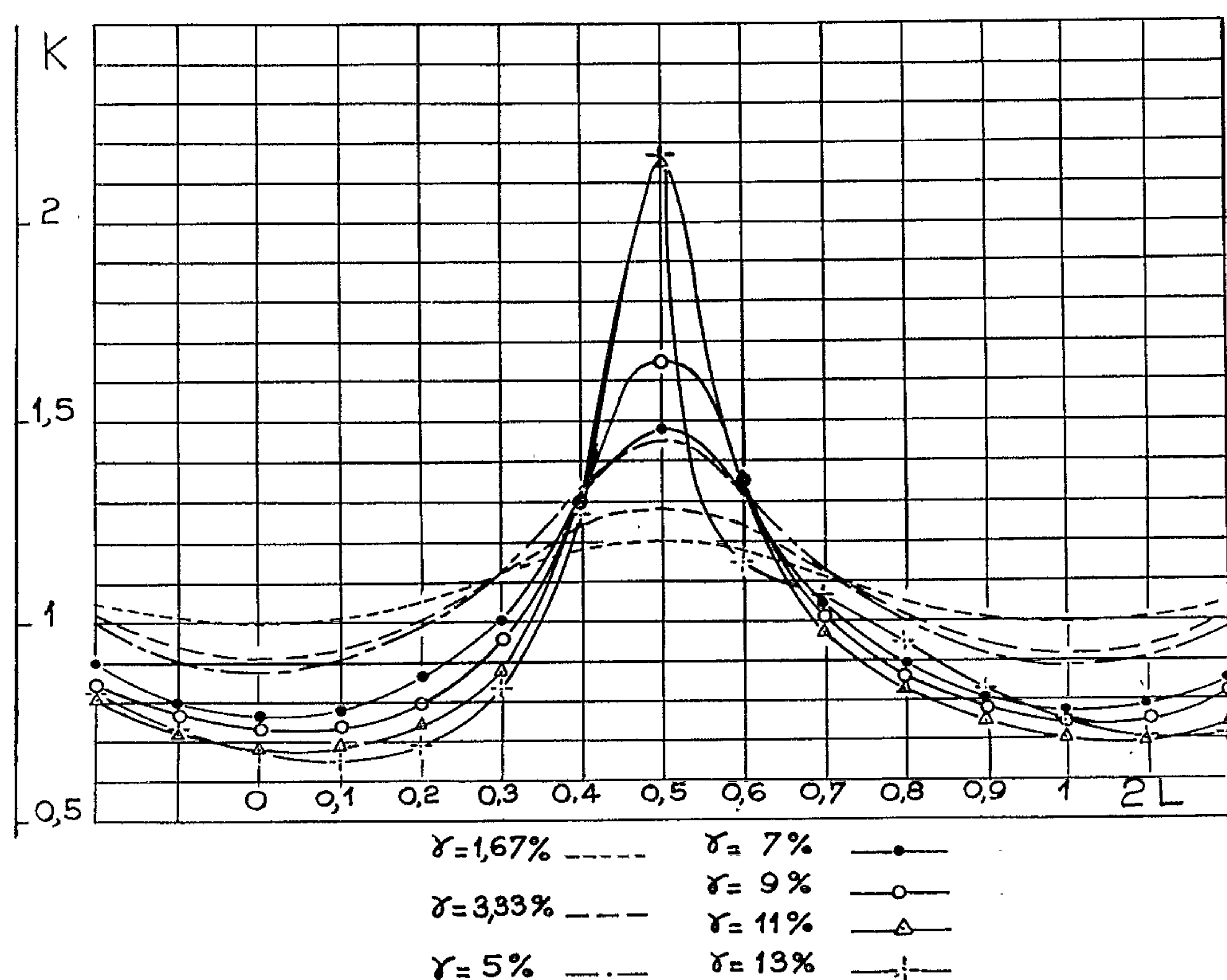
3. Les phénomènes ne sont, par contre, plus du tout les mêmes pour des cambrures de 11 à 13 %.

L'épaississement progressif de la couche limite avec la cambrure le cède alors à des décollements caractérisés, qu'on peut visualiser aisément. Les pressions dynamiques cessent d'être symétriques, le régime est de moins en moins stable à l'aval de la crête, et les surpressions et dépressions cessent d'augmenter avec la cambrure.

L'action du vent tend donc à réduire — ou du moins à limiter — l'amplitude de la houle, de façon que la cambrure ait du mal à dépasser 10 à 11 % et qu'elle ne puisse pratiquement pas atteindre 13 %. Et, comme la houle irrotationnelle de Stokes doit déferler par vent nul pour une cambrure de l'ordre — précisément — de 13 % en profondeur infinie, ceci nous apporte quelques lueurs sur le processus de décomposition des

lames lorsqu'elles déferlent sous la seule action du vent en profondeur infinie.

L'amont étant plus en dépression que l'aval, la résultante des efforts tend à basculer la crête vers l'amont; et c'est bien, semble-t-il, ce qu'on constate effectivement à la mer loin des côtes par grand vent.



4. La figure ci-dessus montre comment le coefficient K de la formule

$$p = K \frac{\varpi}{2g} V_0^2$$

varie le long de la surface libre d'une ondulation de houle de longueur 2 L (de creux à creux) pour les différentes valeurs de la cambrure, en désignant par p la pression dynamique locale du vent, par ϖ le poids volumique de l'air, par g l'accélération de la pesanteur, et par V_0 la vitesse du vent à l'infini amont.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

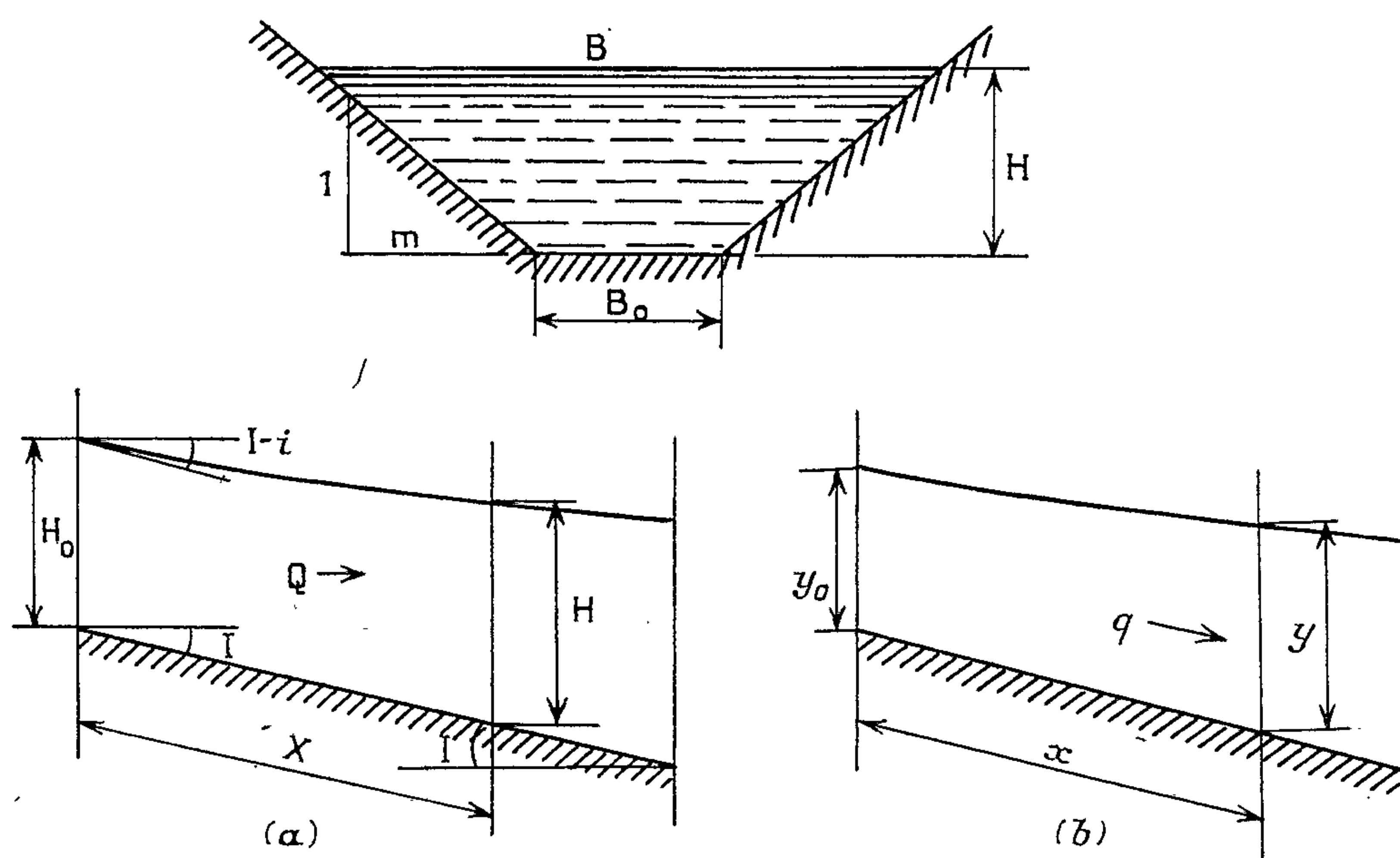
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1801 et 252, 1961, p. 3400; voir *La Houille blanche*, n° 6, 1960, p. 674 pour les tableaux numériques.

(*Institut de Mécanique des Fluides de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HYDRAULIQUE. — *Détermination d'une courbe de remous assimilée à un arc de parabole.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Compte tenu d'un coefficient de courbure, à partir du calcul de la pente de la ligne d'eau en un seul point, on peut obtenir une excellente approximation de la variation du tirant d'eau H en fonction de la distance x. Une autre méthode approchée de calcul fondée sur la théorie de l'interpolation, permet une évaluation satisfaisante, mais moins précise de la distance en fonction de H.

Bien que la méthode proposée soit valable pour tout canal prismatique, la plupart des essais critiques concernent des écoulements dans des ouvrages à profil trapézoïdal.



A partir des notations présentées sur la figure, définissons les grandeurs réduites

$$y = \frac{m\text{H}}{\text{B}_0}; \qquad x = \frac{m\text{XI}}{\text{B}_0}; \qquad i = \frac{d\text{H}}{d\text{X}} \quad \text{et} \quad q = \frac{\text{Q}}{\text{Q}^*},$$

Q^* est une grandeur de référence adéquate dépendant de l'expression de la distance.

Supposons que la courbe de remous puisse être confondue avec un arc de parabole. Le profil de la ligne d'eau est alors représenté par l'expression

$$y = y_0 + \left(\frac{dy}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 x^2.$$

L'indice o caractérise les conditions de fonctionnement en un profil pris comme origine dans lequel on a calculé la dérivée

$$i_0 = \left(\frac{dH}{dX}\right)_0 = \frac{I - J_0}{1 - F_0^2},$$

indiquant le taux de variation du tirant d'eau H suivant l'abscisse,

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 = \frac{i_0}{I} = P,$$

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 = P\left[\frac{d}{dy}\left(\frac{dy}{dx}\right)\right]_0.$$

Pour évaluer $d/dy\ (dy/dx)_0$, on est obligé de faire intervenir la formule d'estimation des pertes de charge.

Introduisons la débitance réduite $D(y)$, telle que

$$\frac{J}{I} = \frac{q^2}{[D(y)]^2}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{dy}{dx} = \frac{1 - \dfrac{q^2}{D^2(y)}}{1 - F^2(y)}.$$

Nous supposerons que le nombre de Froude évolue peu avec y sur la plage de variation de tirant d'eau :

$$F(y) \simeq F(y_0).$$

Évaluons la dérivée logarithmique de dy/dx

$$\frac{\dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{dy}{dx}\right)}{\dfrac{dy}{dx}} = \frac{2\dfrac{q^2}{D^2(y)}}{1 - \dfrac{q^2}{D^2(y)}}\,\frac{D'(y)}{D(y)} = 2\,\frac{D'(y)}{D(y)}\,\frac{\dfrac{q^2}{D^2(y)}}{1 - F_0^2}\,\frac{1 - F_0^2}{1 - \dfrac{q^2}{D^2(y)}}.$$

Pour alléger les notations, comparons le débit q au débit q_n qui correspondrait à un écoulement uniforme de tirant d'eau y_0 :

$$q' = \frac{q}{q_n} = \frac{q}{D(y_0)}.$$

Au débit q_n correspond un nombre de Froude F_n, d'où

$$\left[\frac{d}{dy}\left(\frac{dy}{dx}\right)\right]_0 = 2\,\frac{D'(y_0)}{D(y_0)}\,\frac{q'^2}{1 - F_n^2 q'^2} = 2\,\frac{D'(y_0)}{D(y_0)}\,\frac{1 - P}{1 - F_n^2}$$

puisque

$$P = \frac{1 - q'^2}{1 - F_n^2 q'^2}.$$

Posons encore

$$A(y) = \frac{D'(y)}{D(y)}.$$

Il vient

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 = \frac{2A(y_0)}{1 - F_n^2(y_0)}\,P(1 - P).$$

Le nombre de Froude F_n de l'écoulement uniforme ayant comme hauteur y_n ne dépend que des caractéristiques du canal (pente et coefficient de rugosité) et non pas du débit. Il peut être évalué rapidement à partir des calculs déjà effectués pour la détermination de la pente dH/dx. En effet, $F_n^2 = F_0^2 \, (I/J_0)$.

Ainsi, dans l'évaluation du coefficient de courbure, nous avons séparé l'influence de deux paramètres fondamentaux caractérisant la courbe de remous, le tirant d'eau réduit y et la pente réduite P. L'équation approchée de la ligne d'eau est alors

$$y = y_0 + \mathrm{P}x + \frac{2\,\mathrm{A}(y)}{1 - \mathrm{F}_n^2(y)}\mathrm{P}(1 - \mathrm{P})\,x^2.$$

Aux limites $\mathrm{P} = 0$ et $\mathrm{P} = 1$, cette expression coïncide bien avec les formules correspondant au régime uniforme et au plan d'eau immobile.

Pour évaluer le coefficient $\mathrm{A}(y)$, il faut choisir une formule d'estimation des pertes de charge.

σ et r étant les valeurs réduites de la section et du périmètre mouillé, l'expression de la débitance réduite est

$$\mathrm{D}(y) = \mathrm{C}\sigma r^n = \mathrm{C}\frac{y^{1+n}(1+y)^{1+n}}{(1+\beta y)^n}$$

dans le cas d'un canal à profil trapézoïdal, avec

$$\beta = 2\frac{\sqrt{1+m^2}}{m} = \frac{2}{\gamma},$$

$n = 1/2$ ou $n = 2/3$ suivant qu'on utilise la formule de Chezy ou celle de Strickler, d'où

$$\mathrm{A}(y) = \frac{\mathrm{D}'(y)}{\mathrm{D}(y)} = (1+n)\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{1+y}\right) - \frac{2n}{\gamma + 2y}.$$

La représentation en coordonnées logarithmiques de cette fonction montre que celle-ci varie beaucoup avec la valeur de y, mais très peu avec la valeur de m.

En grandeur réelle, l'équation approchée de la ligne d'eau devient

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + i\mathrm{X} + \frac{i(\mathrm{I} - i)\,\mathrm{X}^2}{1 - \mathrm{F}_0^2\dfrac{\mathrm{I}}{\mathrm{J}}}\left[(1+n)\left(\frac{1}{m\mathrm{H}_0} + \frac{1}{\mathrm{B}_0 + m\mathrm{H}_0}\right) - \frac{2n}{\dfrac{m\mathrm{B}_0}{\sqrt{1+m^2}} + 2m\mathrm{H}_0}\right].$$

Nous avons effectué des vérifications de la validité de cette méthode approchée sur plusieurs exemples de ligne d'eau présentant une courbure appréciable. Comme critère approximatif, caractéristique de la méthode, nous avons choisi le quotient de l'erreur δ_2 sur le dénivellation due à cette estimation parabolique par rapport à l'erreur δ_1 commise en assimilant la courbe de remous à sa tangente en un point, Dans les exemples examinés δ_2/δ_1 était de l'ordre de quelques centièmes.

Pour déterminer la ligne d'eau, il est aussi possible d'utiliser une formule d'interpolation suivant les valeurs du tirant d'eau.

Supposons avoir calculé la dérivée $dH/dX = 1/f(H)$ pour quelques tirants d'eau différents $H_0, H_1, \ldots, H_n$.

Une évaluation approchée de la dérivée en tout point (H, X) sera donnée par le polynome d'interpolation suivant la méthode de Newton, qui présente l'avantage d'être une formule ouverte

$$\frac{dX}{dH} = P_n(H) = f(H_0) + (H - H_0)\,\delta(0, 1) + (H - H_0)(H - H_1)\,\delta(0, 1, 2) + \ldots,$$

d'où par exemple, pour une formule à trois pôles :

$$X = f(H_0)(H - H_0) + \frac{(H - H_0)^2}{2}[\delta(0, 1) - (H_1 - H_0)\,\delta(0, 1, 2)] + \frac{(H - H_0)^3}{3}\delta(0, 1, 2).$$

L'application de la méthode de Lagrange conduirait à une formule fermée telle que :

$$\begin{aligned}(H_0 - H_1)(H_1 - H_2)(H_2 - H_0)\,X = {} & \frac{H^3 - H_0^3}{3}[f_0(H_2 - H_1) + f_1(H_0 - H_2) + f_2(H_1 - H_0)] \\ & - \frac{H^2 - H_0^2}{2}[f_0(H_2^2 - H_1^2) + f_1(H_0^2 - H_2^2) + f_2(H_1^2 - H_0^2)] \\ & - (H - H_0)[f_0 H_1 H_2 (H_1 - H_2) \\ & \qquad + f_1 H_2 H_0 (H_2 - H_0) + f_2 H_1 H_0 (H_0 - H_1)].\end{aligned}$$

L'utilisation d'une formule du second degré en H donne des résultats nettement moins précis que ceux fournis par la première méthode fondée sur l'évaluation de la courbure.

D'autre part, dans la plupart des problèmes pratiques, on cherche la variation de niveau sur une longueur donnée. Ce résultat est obtenu directement par la méthode utilisant le coefficient de courbure. Il nécessite la résolution d'une équation algébrique si l'on utilise une formule d'interpolation en H, d'ordre supérieur.

Ces méthodes d'approximation de la ligne d'eau permettent de réduire le volume de calcul en diminuant le nombre de points où est déterminée la dérivée, tout en conservant une excellente précision.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(Institut de Mécanique des Fluides de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures photoélectriques du rayonnement de la radiosource* 3 C 273 *entre* 0,35 *et* 1,1 μ. Note (*) de M. **Pierre Mianes**, présentée par M. André Lallemand.

Les mesures récentes en six couleurs de la radiosource 3 C 273, comparées aux mesures de F. J. Low et H. L. Johnson, mettent en évidence une plus grande variabilité dans le domaine des grandes longueurs d'ondes ($\lambda > 6\,000$ Å); justement à partir de la région où le rayonnement s'écarte de celui d'un corps noir ou d'une étoile très chaude. Ce phénomène pourrait être interprété comme une grande variabilité du rayonnement synchrotron et permettrait d'en fixer la limite.

La radiosource 3 C 273 a été mesurée le 6 mars 1965, en six couleurs, à l'aide d'un photomultiplicateur infrarouge Lallemand, refroidi à la carboglace et installé au foyer Cassegrain du télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute Provence. Les mesures ont été faites par intégration ([9]) et réduites dans le système de couleurs de Stebbins.

Le tableau I indique les indices mesurés ainsi que la magnitude G (équivalente à la magnitude V dans le système U, B, V).

Tableau I.

	G.	U — G.	V — G.	B — G.	G — R.	G — I.
3 C 273	12,98	—1,81	—0,87	—0,30	—0,15	+0,85

La figure 1 représente les indices (U — G), (V — G), ..., (I — G) de la radiosource en prenant comme référence les indices correspondants du Soleil ([6]). Soit par exemple :

$$(U - G)_{3C} - (U - G)_{\odot}, \quad \ldots.$$

Ces différences d'indices sont portées en fonction de la longueur d'onde effective, pour chaque couleur, corrigée de l'effet de température (ou de couleur) de la source [([10]), ([11])].

La même chose a été faite pour les mesures de F. J. Low et H. L. Johnson ([7]) en prenant comme couleurs de référence pour le Soleil, les mesures de H. L. Johnson ([5]).

La comparaison des deux courbes appelle les remarques suivantes :

1° Les deux courbes coïncident bien pour les courtes longueurs d'ondes jusque vers $\lambda^{-1} = 1,7\ \mu^{-1}$ ($\lambda \neq 6\,000$ Å). Les écarts individuels ne dépassent pas 0,03 m.

2° A partir de $\lambda^{-1} = 1,7\ \mu^{-1}$, les deux courbes s'écartent de plus en plus. Mes mesures indiquent un rayonnement plus rouge. Pour $\lambda = 1\ \mu$ l'écart est de 0,8 m, ce qui semble exclure une erreur de mesure dans l'une ou l'autre des observations.

Calcul de la courbe d'énergie. — La courbe d'énergie a été calculée à partir des magnitudes mesurées pour la radiosource et de la courbe d'énergie absolue du Soleil ([1]).

Le tableau II indique les valeurs mesurées du flux [en $W.m^{-2}.(c/s)^{-1}$] dans chaque couleur, ainsi que la valeur correspondante de λ_{eff}^{-1} (en μ^{-1}).

TABLEAU II.

	3 C 273.					
	U.	V.	B.	G.	R.	I.
Φ_{3C} [10^{-28} W.m^{-2}.(c/s)$^{-1}$].	2,48	2,76	3,01	2,83	3,14	7,90
λ_{eff}^{-1} (μ — 1)	2,84	2,43	2,03	1,73	1,35	1,00

Les conclusions précédentes sont valables, mais on peut ajouter une remarque :

Les variations de rayonnement sont plus grandes pour des longueurs d'ondes supérieures à 6 000 Å environ.

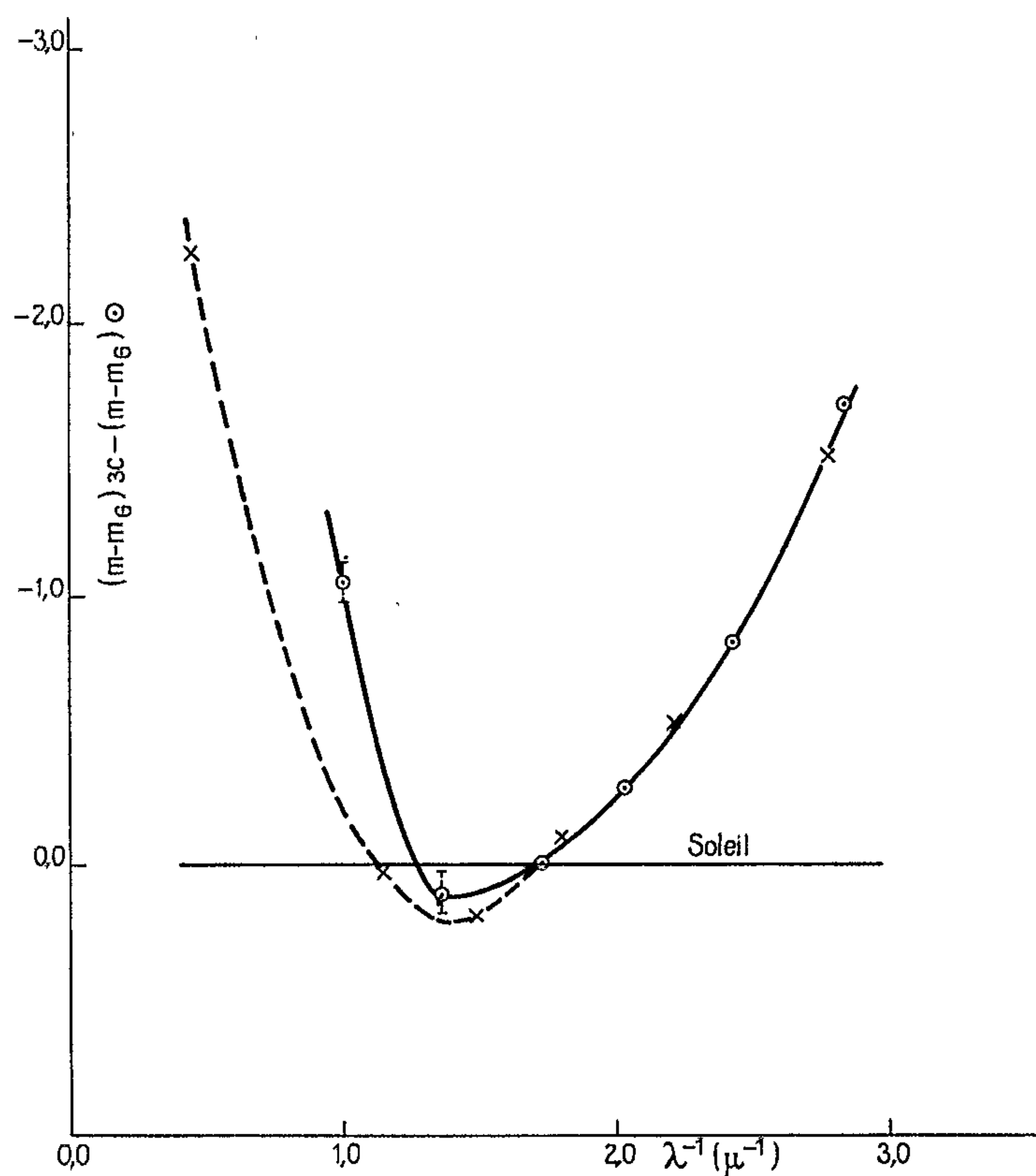


Fig. 1. — × Mesures Low-Johnson. ⊙ Mesures Mianes.

Température de couleur. — Sur la figure 3, j'ai porté les indices (U — G), (V — G), ..., (I — G) de 3 C 273, corrigés du décalage vers le rouge, en fonction de λ_{eff}^{-1}, ainsi que les indices d'étoiles de température élevée ([11]).

On peut constater que dans l'intervalle de λ^{-1} compris entre 2,0 et 3,0 on peut assimiler le rayonnement à celui d'une étoile très chaude (O_7 par exemple) avec un excès d'ultraviolet ; ce qui amène à considérer une température de couleur de l'ordre de 20 000°K, supérieure à celle mesurée par L. Divan ([3]) mais compatible avec sa valeur de 13 000°K. En effet, pour

des températures de cet ordre de grandeur, les indices varient très peu et la détermination des températures par les indices n'est plus très précise.

Pour $\lambda^{-1} < 1,8$ à 1,9, le rayonnement n'a plus du tout l'allure d'une étoile chaude ou d'un corps noir : On ne peut donc plus parler de température de couleur bien définie pour des longueurs d'ondes supérieures à 6 000 Å car il semble bien que c'est dans cette zone que se fait le raccordement de deux rayonnements d'origines différentes.

Conclusions. — Si le rayonnement que j'ai mesuré dans l'infrarouge est supérieur aux valeurs trouvées par F. J. Low et H. L. Johnson, on

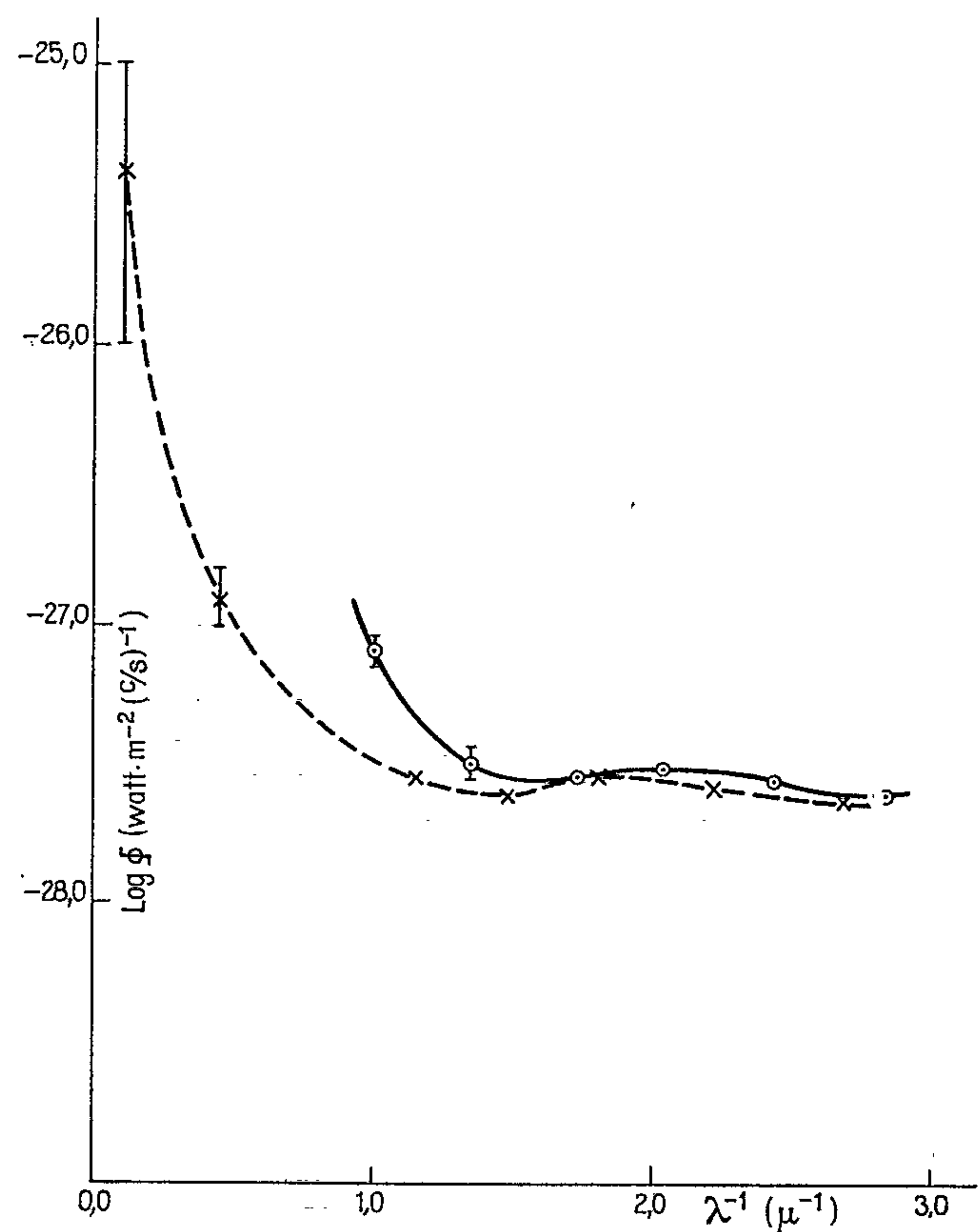


Fig. 2. — × Mesures Low-Johnson. ⊙ Mesures Mianes.

pourrait penser que ceci est dû à une émission intense dans un domaine assez étroit de longueur d'onde.

Or la seule émission intense dans cette région est la raie H_α décalée vers 7 600 Å et la comparaison du spectre de Y. et H. Andrillat [2] avec les bandes passantes des deux filtres I et R [8] nous montre que si la couleur R peut être affectée de quelques centièmes de magnitude, la raie H_α se trouve tout à fait en dehors du filtre I.

Il semble donc que nous puissions conclure à une variabilité beaucoup plus grande de 3 C 273 dans les grandes longueurs d'onde, à partir justement de la zone où le rayonnement obéit à une autre loi qu'un rayonnement thermique.

Une étude plus poussée de ce phénomène permettra peut-être de préciser certains paramètres dans des modèles analogues à ceux de J. L. Greenstein et M. Schmidt (4), en particulier la limite du rayonnement synchrotron ainsi que les dimensions de la source.

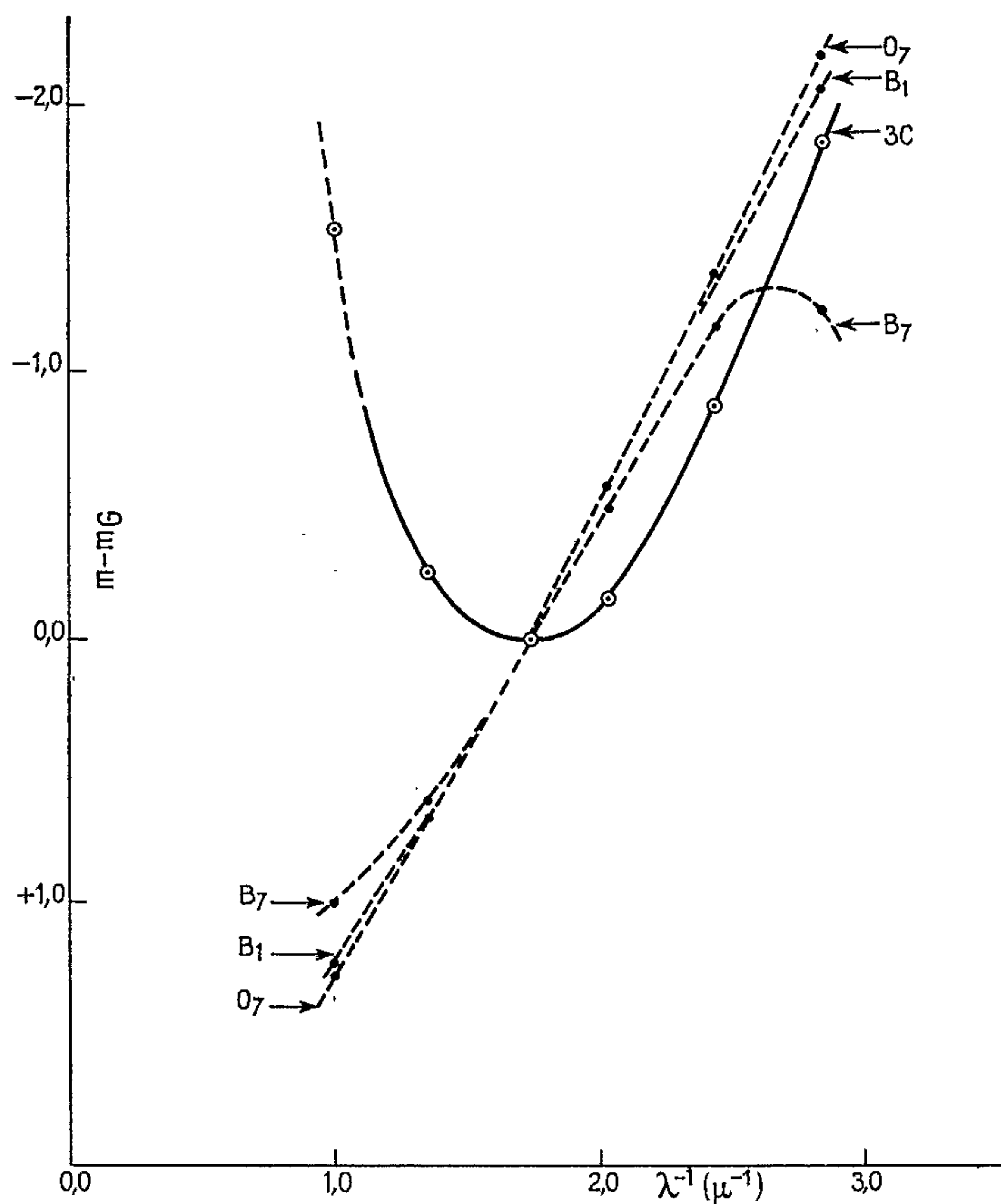


Fig. 3. — Couleurs de 3 C 273 corrigées du déplacement vers le rouge.

Des mesures en six couleurs faites simultanément avec des mesures radio présenteraient aussi un très grand intérêt.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) C. W. Allen, *Astrophysical Quant.*, London Athlone Press, 1963.
(2) Y. et H. Andrillat, *J. des Observateurs*, 10, 1964, p. 247.
(3) L. Divan, *Ann. Astrophys.*, 1, 1965, p. 70.
(4) J. L. Greenstein et M. Schmidt, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 1.
(5) H. L. Johnson, *Bull. Tonantzintla y Tacubaya*, 3, 1964, p. 305.
(6) G. E. Kron, *P. A. S. P.*, 75, 1963, p. 288.
(7) F. J. Low et H. L. Johnson, *Ap. J.*, 141, 1965, p. 336.
(8) P. Mianes, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 1.
(9) P. Mianes, *J. des Observateurs*, 1965 (sous presse).
(10) J. Stebbins et A. E. Whitford, *Ap. J.*, 102, 1945, p. 318.
(11) J. Stebbins et G. E. Kron, *Ap. J.*, 139, 1964, p. 424.

(*Observatoires de Bordeaux et de Haute Provence.*)

RELATIVITÉ. — *Fluide thermodynamique en théorie de Jordan-Thiry.*

Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La notion de fluide thermodynamique, développée par M. Pham Mau Quan ([2]), s'intègre exactement dans le cadre de la théorie pentadimensionnelle, compte tenu de l'introduction de deux métriques dans V_5 ([3]). Ayant fait choix d'une densité tensorielle énergétique permettant de retrouver les équations de mouvement correctes en métrique conforme de V_4, on montre que ce choix correspond à une expression particulièrement simple du tenseur source $\Theta_{\alpha\beta}$. On explicite l'équation de continuité qui, en termes de métrique conforme dans la variété quotient, se réduit à l'équation relativiste si l'on néglige les phénomènes électromagnétiques.

1. *Notations.* — Ce sont, d'une façon générale, celles utilisées dans [([1]), ([2]), ([3])].

2. *Éléments caractéristiques du fluide thermodynamique.* — On suppose définie, sur V_5, une fonction à valeurs scalaires T qui représentera le champ de température. Le vecteur courant de chaleur est alors défini par :

$$q^{\alpha} = -\tau \partial_{\rho} T (\gamma^{\alpha\rho} - v^{\rho} v^{\alpha}), \tag{2.1}$$

$\vec{v}$ est le vecteur unitaire ($\vec{v}^2 = +1$) tangent aux lignes de courant de V_5, τ est la conductivité thermique du milieu.

Les relations

$$\gamma^{*}_{\alpha\rho} = \xi \gamma_{\alpha\rho}, \qquad \gamma^{*\alpha\rho} = \frac{1}{\xi} \gamma^{\alpha\rho}, \qquad v^{*\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\xi}} v^{\alpha}, \qquad v^{*}_{\alpha} = \sqrt{\xi}\, v^{\alpha}$$

permettent d'écrire les composantes de $\vec{q}$ en métrique conforme de V_5 :

$$q^{*\alpha} = \frac{1}{\xi} q^{\alpha}, \qquad q^{*}_{\alpha} = q_{\alpha}. \tag{2.2}$$

Le caractère unitaire de $\vec{v}$ assure l'orthogonalité, au sens des deux métriques, des vecteurs $\vec{v}$ et $\vec{q}$

$$q^{\alpha} v_{\alpha} = q^{*\alpha} v^{*}_{\alpha} = 0. \tag{2.3}$$

3. *Les équations du mouvement.* — L'interprétation physique sera effectuée en termes de métrique conforme de V_4. Conformément à la méthode utilisée dans ([3]), nous choisissons un tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ assurant des équations de mouvement convenables lorsqu'on exprime qu'il est conservatif en métrique conforme de V_5.

Soit

$$\overset{*}{X}_{\alpha\beta} \sqrt{\gamma^{*}} = \chi_0 \left[\left(\rho + \frac{p}{c^2} \right) v^{*}_{\alpha} v^{*}_{\beta} - \frac{p}{c^2} \gamma^{*}_{\alpha\beta} - (v^{*}_{\alpha} q^{*}_{\beta} + v^{*}_{\beta} q^{*}_{\alpha}) \right] \sqrt{-g^{*}} \tag{3.1}$$

la densité tensorielle correspondante.

En l'absence de champ électromagnétique et en coordonnées adaptées $q^{\star}_{0} = 0$, $\overset{\star}{X}_{0i} = 0$, les équations de mouvement se réduisent aux équations classiques du fluide thermodynamique :

$$\partial_i\left(\overset{\star}{X}{}^i_\lambda \sqrt{\gamma^\star}\right) = \frac{1}{2}\,\partial_\lambda \gamma^\star_{\alpha\beta}\left(\overset{\star}{X}{}^{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^\star}\right). \tag{3.2}$$

La seule modification, provenant du terme $\overset{\star}{X}{}^{00}$, pouvant être intégrée aisément dans un terme de pression et étant négligeable vis-à-vis de celui-ci [*voir* ([3]), p. 201].

4. *Construction d'un tenseur* $\Theta_{\alpha\beta}$ *représentant le schéma fluide thermodynamique en métrique naturelle de* V_5 ($S_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta}$).

Dans le cas où le champ $\vec{q}$ est identiquement nul on sait ([3]) qu'on peut choisir

$$\Theta_{\alpha\beta} = r' v_\alpha v_\beta - k' \gamma_{\alpha\beta},$$

avec

$$r' = \chi_0\left(\rho' + \frac{p'}{c^2}\right)\xi, \qquad dk' = \chi_0 \rho' \frac{d\xi}{2} + \frac{\chi_0}{c^2}\xi^2\, d\left(\frac{p'}{\xi}\right),$$

$$\rho' = \frac{\rho}{1 + \dfrac{h^2}{F^{\star 2}\xi^3}}, \qquad p' = \frac{p}{1 + \dfrac{h^2}{F^{\star 2}\xi^3}}, \qquad d(\log F^\star) = \frac{\xi^{\frac{3}{2}}\, d\left(p'\xi^{-\frac{3}{2}}\right)}{\rho' c^2 + p'}.$$

On obtient alors l'identité :

$$\xi^{\frac{3}{2}}\overset{\star}{D}_\alpha \overset{\star}{X}{}^\alpha{}_\beta \equiv D_\alpha \Theta^\alpha{}_\beta, \tag{4.1}$$

avec

$$\overset{\star}{X}_{\alpha\beta} = \chi_0\left[\left(\rho' + \frac{p'}{c^2}\right) v^\star_\alpha v^\star_\beta - \frac{p'}{c^2}\gamma^\star_{\alpha\beta}\right]\xi^{-\frac{3}{2}}.$$

D et $D^\star$ étant les opérateurs de dérivation covariante dans V_5 et $V^\star_5$. Désirant conserver les résultats précédents, nous nous proposons alors de chercher s'il existe un tenseur $\Phi_{\alpha\beta}$ tel qu'on ait identiquement :

$$\xi^{\frac{3}{2}} D^\star_\alpha\left[\left(v^{\star\alpha} q^\star_\beta + v^\star_\beta q^{\star\alpha}\right)\xi^{-\frac{3}{2}}\right] \equiv D_\alpha \Phi^\alpha{}_\beta. \tag{4.2}$$

Il faut expliciter systématiquement le premier membre en termes de métrique naturelle de V_5. En tenant compte des relations (2.2) ainsi que de l'identité

$$\Gamma^{\star\gamma}_{\alpha\beta} \equiv \Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta + \frac{1}{2}\left(\partial^\gamma_\alpha \frac{\partial_\beta \xi}{\xi} + \partial^\gamma_\beta \frac{\partial_\alpha \xi}{\xi} - \gamma_{\alpha\beta}\gamma^{\gamma\rho}\frac{\partial_\rho \xi}{\xi}\right)$$

reliant les symboles de Christoffel dans les deux métriques, il vient les contributions successives :

$$\xi^{\frac{5}{2}}(v^{*\alpha}q^*_\beta + v^*_\beta q^{*\alpha})\,\partial_\alpha\left(\xi^{-\frac{3}{2}}\right) \equiv -\frac{3}{2}\,\frac{\partial_\alpha\xi}{\sqrt{\xi}}(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha),$$

$$\xi q^*_\beta \mathrm{D}^*_\alpha v^{*\alpha} \equiv \sqrt{\xi}\, q_\beta \mathrm{D}_\alpha v^\alpha + 2\,\frac{\partial_\alpha\xi}{\sqrt{\xi}}\, v^\alpha q_\beta,$$

$$\xi v^{*\alpha}\mathrm{D}^*_\alpha q^*_\beta \equiv \sqrt{\xi}\, v^\alpha \mathrm{D}_\alpha q_\beta - \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, v^\eta q_\eta\, \partial_\beta\xi - \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, v^\alpha\partial_\alpha\xi\, q_\beta + \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, v_\beta q^\rho \partial_\rho\xi,$$

$$\xi q^{*\alpha}\mathrm{D}^*_\alpha v^*_\beta \equiv q^\alpha \mathrm{D}_\alpha(\sqrt{\xi}\, v_\beta) - \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, q^\eta v_\eta\,\partial_\beta\xi - \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, q^\alpha\partial_\alpha\xi\, v_\beta + \frac{1}{2\sqrt{\xi}}\, q_\beta v^\rho\partial_\rho\xi,$$

$$\xi v^*_\beta \mathrm{D}^*_\alpha q^{*\alpha} \equiv \xi^{\frac{3}{2}} v_\beta \mathrm{D}_\alpha\left(\frac{q^\alpha}{\xi}\right) + \frac{5}{2}\,\frac{\partial_\eta\xi}{\sqrt{\xi}}\, q^\eta v_\beta.$$

L'orthogonalité des vecteurs $\vec{v}$ et $\vec{q}$ permet d'exprimer la somme de ces termes sous la forme :

$$\frac{1}{2}\,\frac{\partial_\alpha\xi}{\sqrt{\xi}}(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha) + \sqrt{\xi}\,\mathrm{D}_\alpha(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha) \equiv \mathrm{D}_\alpha\left[\sqrt{\xi}(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha)\right].$$

On peut mettre ainsi en évidence un tenseur

$$\Phi_{\alpha\beta} = \sqrt{\xi}\,(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha)$$

ayant les propriétés souhaitées.

Il en résulte que, pour décrire un schéma fluide thermodynamique chargé, on pourra faire choix des équations :

$$\mathrm{S}_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta} \equiv r' v_\alpha v_\beta - k'\gamma_{\alpha\beta} - \chi_0\sqrt{\xi}\,(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha). \tag{4.3}$$

Ces équations assureront des équations de conservation correctes d'après ([3]), en vertu de l'identité (4.1) valable pour les nouveaux tenseurs $\Theta_{\alpha\beta}$ et $\overset{*}{\mathrm{X}}_{\alpha\beta}$ ainsi définis.

5. *L'équation de continuité.* — Explicitons par exemple l'équation de continuité du schéma, cette équation peut être indifféremment obtenue à partir de l'une ou l'autre des équations équivalentes :

$$\mathrm{D}_\alpha\Theta^\alpha{}_\beta \equiv \mathrm{D}_\alpha\left[r' v^\alpha v_\beta - k'\gamma^\alpha{}_\beta - \chi_0\sqrt{\xi}\,(v^\alpha q_\beta + v_\beta q^\alpha)\right] = 0,$$

$$\mathrm{D}^*_\alpha \overset{*}{\mathrm{X}}{}^\alpha{}_\beta \equiv \mathrm{D}^*_\alpha\left[\left\{\left(\rho' + \frac{p'}{c^2}\right) v^{*\alpha} v^*_\beta - \frac{p'}{c^2}\,\overset{*}{\gamma}{}^\alpha{}_\beta - (v^{*\alpha}q^*_\beta + v^*_\beta q^{*\alpha})\right\}\xi^{-\frac{3}{2}}\right] = 0.$$

On obtient, en termes de métrique conforme de V_4, l'équation

$$\mathrm{F}^*\overset{*}{\nabla}_i\left[\frac{\rho + \dfrac{p}{c^2}}{\mathrm{F}^*\sqrt{1 + \dfrac{h^2}{\mathrm{F}^{*2}\xi^3}}}\, u^{*i}\right] = \overset{*}{\nabla}_i q^{*i} + \tau\,\partial_i \mathrm{T}\Psi^i. \tag{5.1}$$

avec

$$\Psi^{i} = \frac{1}{2}\,\frac{h^2}{\xi^3}\,g^{*ij}\,\partial_j \log \xi^3 + h\sqrt{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}\,H^{i}_{j}\,u^{*j} + \sqrt{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}\,u^{*j}\,\overset{*}{\nabla}_j\left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}\,u^{*i}\right)$$

$\overset{*}{\nabla}$ étant l'opérateur de dérivation covariante dans V^{*}_{4}.

Dans l'hypothèse où l'on ne tient pas compte des phénomènes électromagnétiques ($h = 0$), il vient

$$F^{*}\overset{*}{\nabla}_i\left[\frac{\rho + \frac{p}{c^2}}{F^{*}}\,u^{*i}\right] = \overset{*}{\nabla}_i q^{*i} + \tau\,\partial_i T\,u^{*j}\,\overset{*}{\nabla}_j u^{*i}, \tag{5.2}$$

ce qui est exactement l'équation relativiste.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*. Masson, Paris, 1955 (Collection d'Ouvrages de mathématiques à l'usage des physiciens).

(2) PHAM-MAU-QUAN, *Sur une théorie relativiste des fluides thermodynamiques*, *Thèse*, Paris, 1954.

(3) P. PIGEAUD, *Ann. Institut Fourier*, 13, 1963, p. 181-217.

(37, *rue des Grands-Champs, Dijon, Côte-d'Or.*)

MAGNÉTISME. — *Effets des tractions sur l'aimantation de quelques aciers.*
Note (*) de MM. **Lucien Brugel** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

Une étude expérimentale de l'action des champs magnétiques et des contraintes, sur un acier, est faite en variant l'ordre d'application de ces facteurs. Les résultats expérimentaux peuvent se prévoir dans le domaine de Rayleigh et pour des contraintes faibles en utilisant le concept de champ équivalent de contrainte.

L'action d'une contrainte sur l'aimantation d'un ferromagnétique dépend essentiellement des processus opératoires. Nous les définissons par des séries de majuscules P et H placées dans l'ordre des opérations successives, application ou suppression. L'état initial est obtenu par une désaimantation, sous champ et contrainte nuls, au moyen d'un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro.

Processus.	$\frac{\Delta J}{\beta b}$,	Contrainte critique.
HP-H	$\frac{8HW}{15\pi} + \frac{W^2}{48}$.	2H
HPP-H	»	2H
PHP-H	»	H
HPPH-HH	$\frac{4HW}{15\pi} + \frac{W^2}{48}$	2H
HPH-HH	»	H
PHPH-HH	»	H
PH-H	$\frac{W^2}{12}$	$\frac{H}{2}$
PHH-HH	»	$\frac{H}{2}$
PHHP-HH	$-\frac{4HW}{15\pi} + \frac{W^2}{12}$	$\frac{H}{2}$
PPH-H	0	H
PPHH-HH	0	H
HPHP-HH	$\frac{W^2}{48}$	H
HHP-HH	$-\frac{4HW}{15\pi}$	H
HHPP-HH	»	H

La compréhension des effets magnétiques observés est facilitée par l'introduction du concept de champ fictif équivalent à une contrainte (1). En 1959, L. Néel (2) montrait que la valeur maximale de ce champ fictif, agissant uniquement sur les parois à 90°, était donnée par $W = 3\lambda_s\sigma/J_s\sqrt{2}$, où λ_s, magnétostriction à saturation; J_s, aimantation à saturation et σ, valeur de la contrainte. Les valeurs des effets d'une contrainte se calculent ainsi à partir des lois de Rayleigh, en tenant compte de l'orientation aléatoire des cristallites.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessus, pour les cas où la contrainte est inférieure à une valeur critique, définie par son champ

équivalent. La différence entre l'effet de la traction et l'effet normal (aimantation sous champ, ou rémanente) est représentée par ΔJ. β est un coefficient dépendant du rapport des parois à 90 et 180°; b est le coefficient du terme en H^2 de la première loi de Rayleigh ($J = aH + bH^2$) relative à 1 cm² de paroi; il est quatre fois plus grand ([2]) que le coefficient macroscopique R ($J = \chi H + RH^2$).

L'un de nous ([3]) avait vérifié quantitativement le schéma proposé sur un ferrite de nickel-zinc et sur du nickel, en étudiant l'effet HPP dans le domaine de Rayleigh et pour des contraintes très faibles. Nous fournissons à présent les premiers résultats d'une étude systématique beaucoup

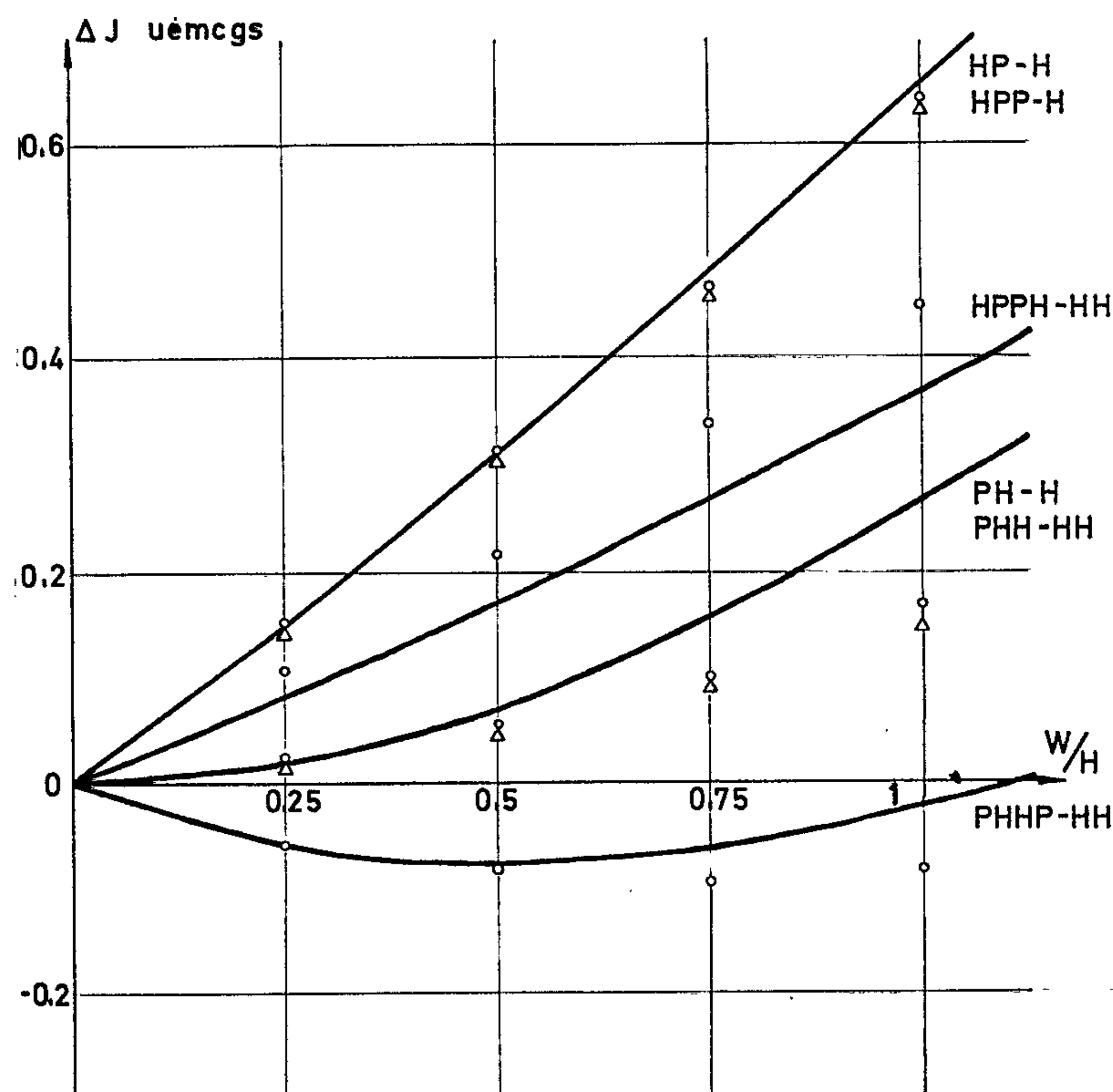


Fig. 1. — H = 2 Oe, W (Oe) = 2,8 σ (kg/mm²).

plus complète. L'étude expérimentale a été faite sur un échantillon cylindrique d'acier de 2 mm de diamètre et de 30 cm de long, de caractéristiques magnétiques : $\chi = 12$ C. G. S., $R = 1,1$ C. G. S., $H_c = 9,4$ Oe. Le domaine de Rayleigh s'étend jusqu'à 3 Oe environ. Une contrainte de 1 kg/mm² équivaut à un champ fictif de 2,8 Oe environ.

Essais à traction variable et champ constant (H = 2 Oe). — Les points expérimentaux, correspondant aux différents processus, sont reportés sur les figures 1 et 2 où sont dessinées en trait continu les courbes théoriques (le paramètre β de l'ordre de 0,2 est ajusté pour toute cette famille de courbes). L'accord est généralement satisfaisant.

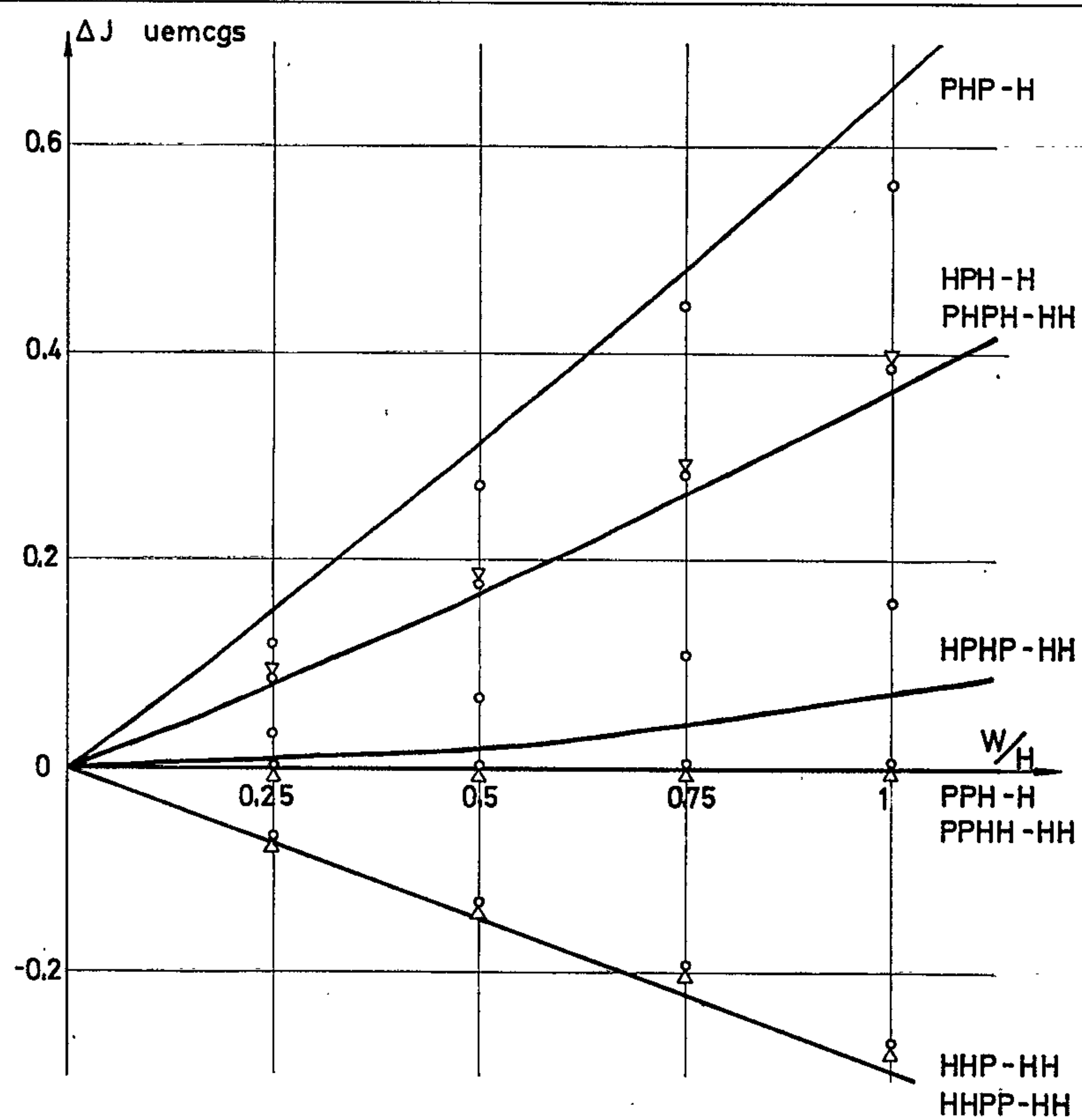


Fig. 2. — H = 2 Oe, W (Oe) = 2,8 σ (kg/mm²).

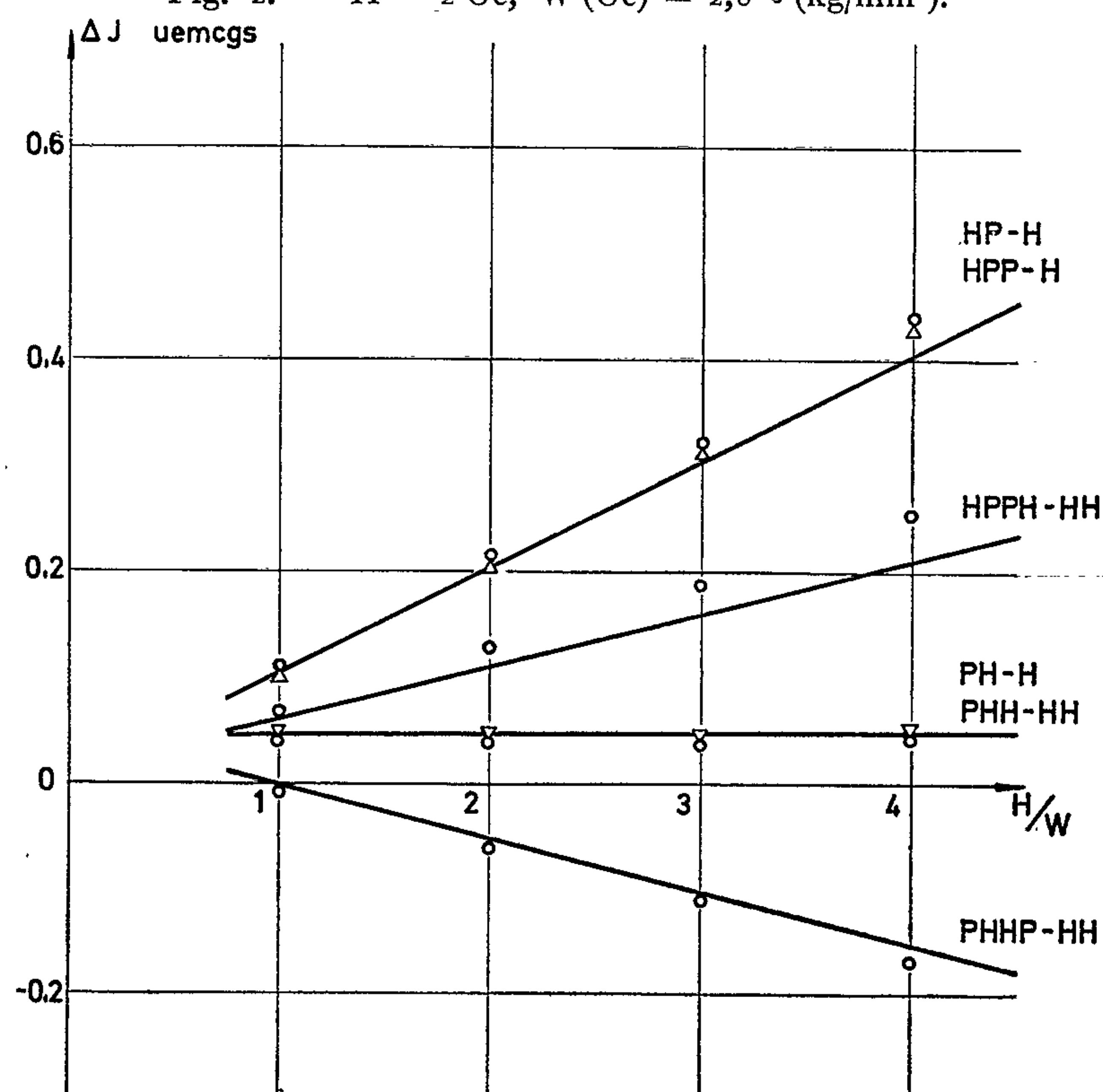


Fig. 3. — σ = 0,286 kg/mm², W = 0,8 Oe.

Essais à champ variable et traction constante (W = 0,8 Oe). — De la même façon, les points expérimentaux sont reportés sur les figures 3 et 4, ainsi que les courbes théoriques. La concordance est encore satisfaisante pour la majorité des processus.

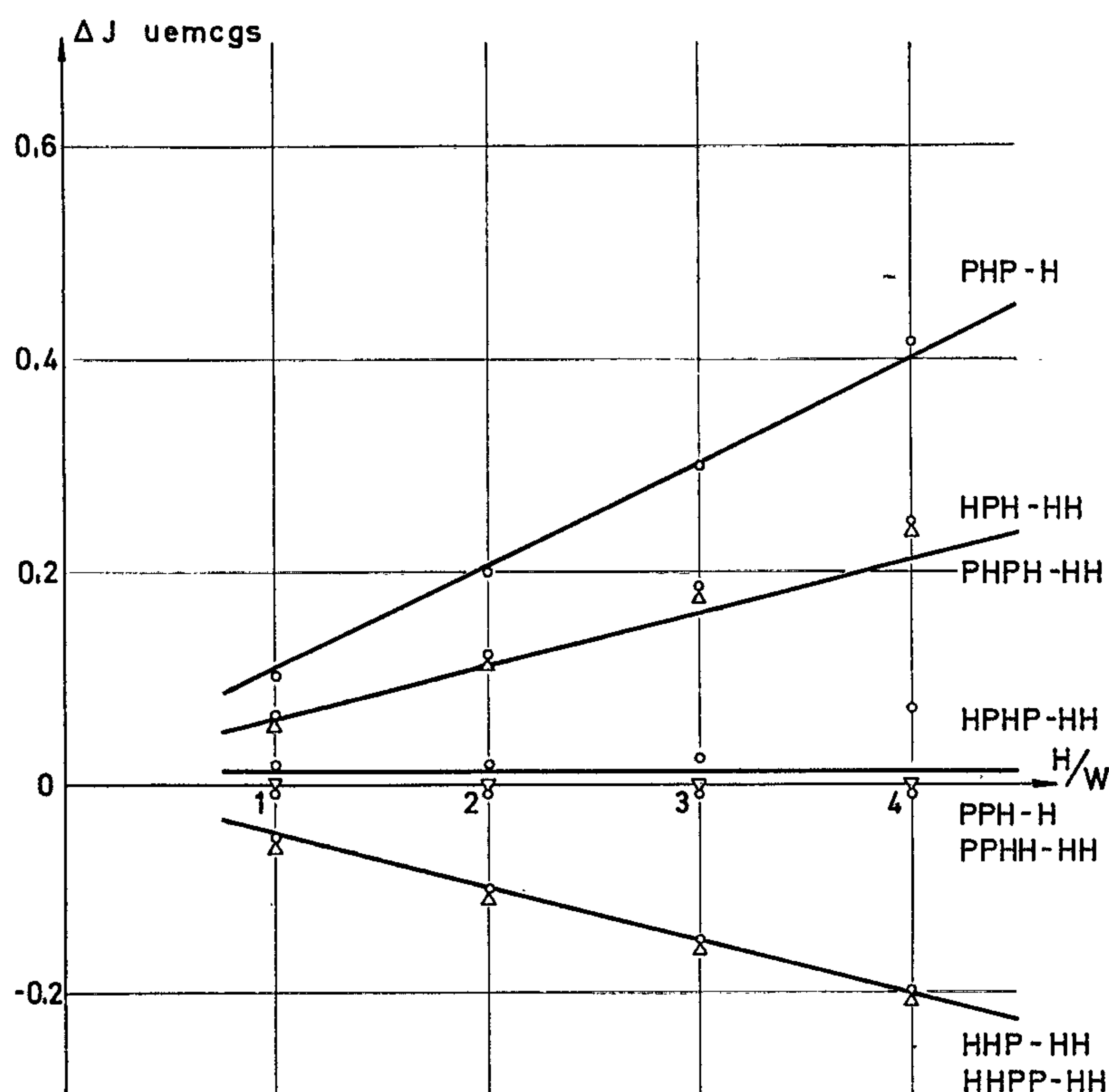


Fig. 4. — σ = 0,286 kg/mm², W = 0,8 Oe.

Des essais semblables, effectués sur un acier de plus grande dureté magnétique (H_c = 16,4 Oe) ont fourni des résultats tout à fait similaires. Le schéma proposé semble donc fournir l'allure générale des effets observés. Notamment, les égalités prévues par la théorie, entre des effets correspondant à des processus différents se trouvent vérifiées expérimentalement à la précision des mesures près. Certains écarts peuvent provenir des imperfections structurales de l'échantillon, isotropie du corps par exemple. Certaines divergences (processus HPHP) sont plus difficilement explicables. Malgré quelques imperfections, il semble que le concept de champ équivalent à une contrainte est un moyen commode pour prévoir les effets magnétiques des contraintes faibles.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) W. F. Brown Jr., *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 147.
(2) L. Néel, *Conférences 3e cycle*, Grenoble.
(3) L. Brugel, *Thèse*, Grenoble, 1964.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Institut Polytechnique, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTISME. — *Traînage et rectangularité des ferrites de* Mg-Cu *aux basses températures*. Note (*) de M. **André Marais** et Mlle **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie parallèlement le traînage de diffusion électronique de ferrites de Mg-Cu et l'effet de traitements thermomagnétiques aux basses températures sur leur rectangularité.

Certains ferrites peuvent présenter à la température ambiante un cycle rectangulaire induit par un traitement thermomagnétique à plus hautes températures, tandis que d'autres possèdent naturellement une forte rectangularité.

Plusieurs auteurs [(1), (2)] ont déjà étudié cette rectangularité naturelle dans les ferrites de Mg-Cu mais on n'en a pas encore définitivement établi l'origine. Le présent travail met en évidence une des causes de cette rectangularité.

Pour notre étude, nous avons choisi un ferrite de magnésium-cuivre dont la composition, $Mg_{0,72}Cu_{0,28}Fe_2O_4$ donne une bonne rectangularité (2). Nous avons fritté le mélange d'oxyde à 1100°C dans diverses atmosphères d'oxygène, soient 1 % O_2; 2,5 % O_2; 5 % O_2; 10 % O_2; 20 % O_2 et O_2 pur, formant les échantillons 1, 2, 3, 4, 5, 6. L'oxyde cuivrique se réduit en oxyde cuivreux à des températures supérieures à 1000°C. Aussi devons-nous nous attendre à trouver, dans ces échantillons, une certaine quantité de cuivre monovalent d'autant plus grande d'ailleurs que l'atmosphère de frittage est moins chargée en oxygène. Par contre, la quantité de fer ferreux formé doit rester assez faible dans tous les échantillons, puisque la décomposition du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 n'est surtout appréciable dans les ferrites qu'à partir de 1200°C. L'analyse de ces échantillons aux rayons X ne montre qu'une seule phase de structure spinelle.

Nous avons entrepris deux études parallèles dans un domaine de température allant de 20°K (hydrogène liquide) jusqu'à 0°C : *a*. l'étude du traînage par la désaccommodation de la perméabilité et la mesure des pertes; *b*. l'étude de la rectangularité à 20°K après différents traitements thermomagnétiques.

Les spectres thermiques de la désaccommodation de la perméabilité, $DA = f(T)$, rassemblés sur la figure 1 pour les six échantillons, présentent dans le domaine de température étudié, deux phénomènes de relaxation A et B dont les maximums se situent respectivement entre — 250 et — 200°C, et entre — 200 et — 100°C. La perméabilité μ est mesurée au pont de Maxwell, par la méthode habituelle, après désaimantation, entre 0 et 30 mn et $DA = (\mu_0 - \mu_{30})/\mu_0$. Les caractéristiques de ces bandes de traînage varient avec les conditions de frittage.

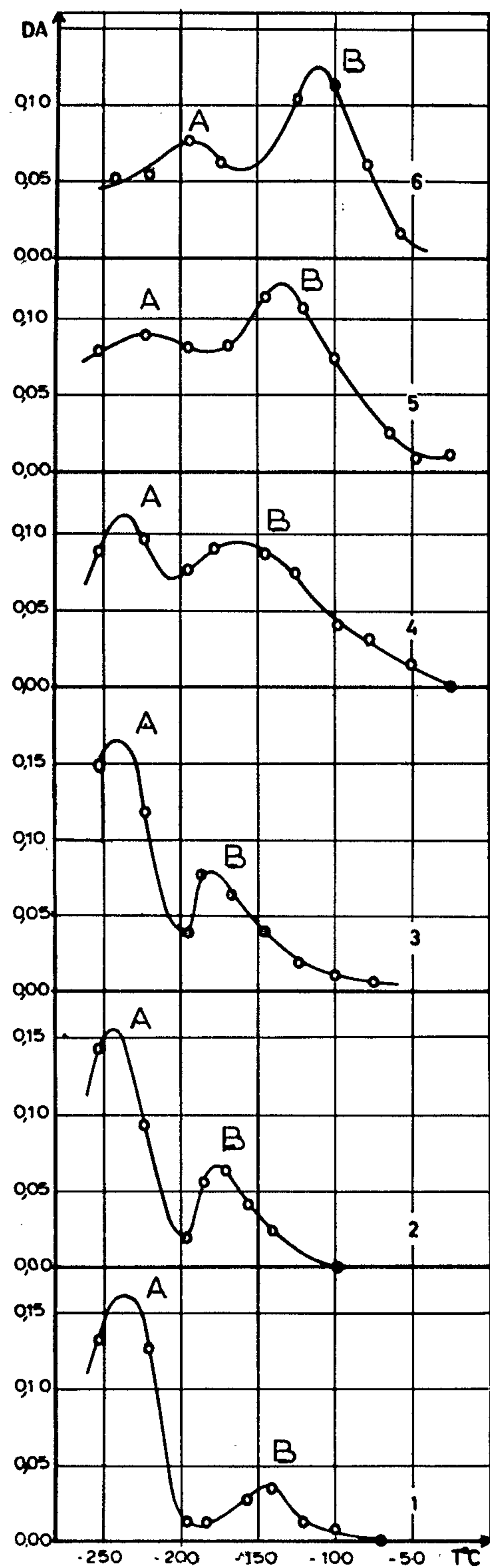

DA
0,10
0,05
0,00
0,15
A
B
1
2
3
4
5
6
-250
-200
-150
-100
-50
T°C

Fig. 1.

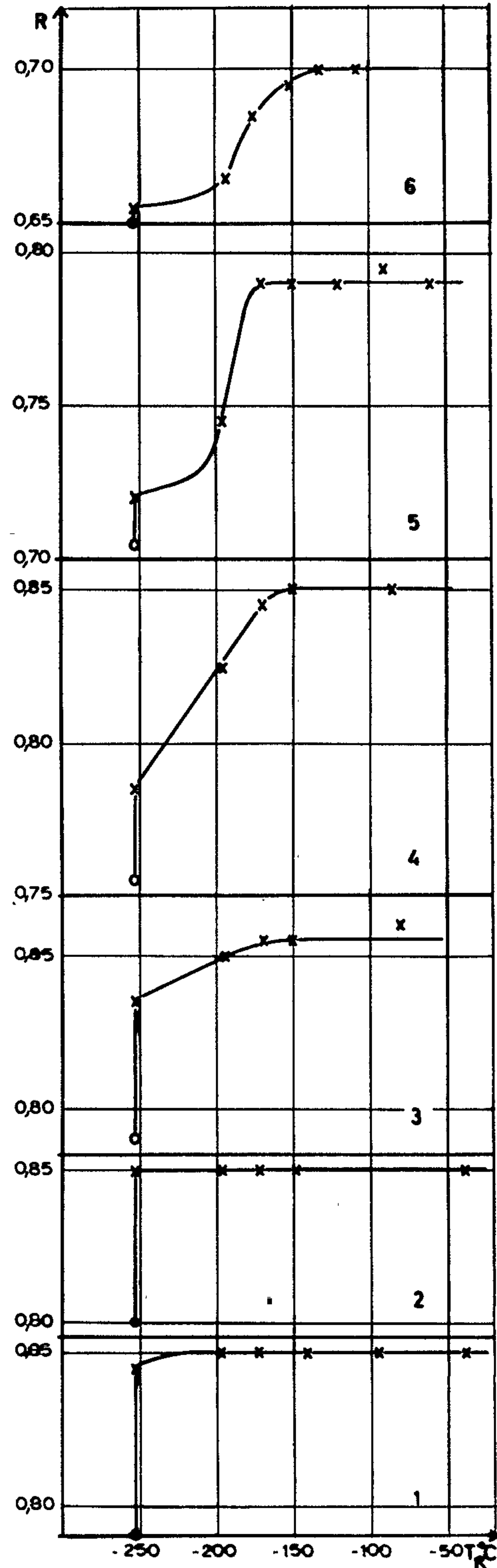

R
0,70
0,65
0,80
0,75
0,85
1
2
3
4
5
6
-250
-200
-150
-100
-50
T°C

Fig. 2.

L'analyse chimique de ces matériaux montre que le degré d'oxydation va en croissant de 1 à 6. Sur le tableau I, on a porté pour les différents échantillons, l'écart du pourcentage en poids d'oxygène par rapport à la stœchiométrie et les amplitudes maximales DA^{A}_{max} et DA^{B}_{max} de A et de B. L'amplitude du phénomène A augmente lorsque le degré d'oxydation décroît, tandis que sa constante de temps diminue. L'énergie d'activation calculée pour l'échantillon 1 au moyen des mesures de l'angle de pertes est de 0,13 eV.

L'amplitude du phénomène B croît avec le degré d'oxydation. L'énergie d'activation calculée pour l'échantillon 6 est de 0,59 eV.

Les propriétés des effets A et B sont caractéristiques du traînage de diffusion électronique. Des résultats très récents montrent que la concentration en cuivre influe très nettement sur l'amplitude du phénomène A et que nous devons être en présence d'un échange électronique entre Cu^{+} et Cu^{++}.

Pour le phénomène B, les résultats acquis jusqu'à présent ne permettent pas d'envisager avec certitude un échange électronique entre Fe^{2+} et Fe^{3+}, étant donné l'ordre de grandeur assez important de l'énergie d'activation (0,59 eV) et la position du DA_{max} entre — 110 et — 180°C, c'est-à-dire à une température relativement élevée.

TABLEAU I.

Échantillons	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Atmosphère de frittage (% O_2)	1	2,5	5	10	20	O_2 pur
O_2 % poids	−0,26	−0,19	−0,14	− 0,05	− 0,01	+0,02
DA^{A}_{max}	0,16	0,16	0,16	0,11	0,09	0,08
DA^{B}_{max}	0,04	0,07	0,08	0,09	0,12	0,13

Pour l'étude de la rectangularité, nous définissons le rapport $R = Br/Bm$ de l'induction rémanente à l'induction maximale pour un champ de mesure voisin du double du champ coercitif à saturation. L'échantillon en forme de tore est plongé dans l'hydrogène liquide après avoir pris soin de ne le soumettre à aucun champ magnétique. Après avoir mesuré R à 20°K, nous appliquons un champ magnétique continu longitudinal pendant 30 mn. On constate que la nouvelle valeur de R obtenue après ce traitement est supérieure à la précédente, ce qui signifie que le ferrite est sensible au traitement magnétique à 20°K. Ceci est en rapport avec l'existence d'une bande de traînage à cette température et, par conséquent, avec la possibilité de formation d'une anisotropie uniaxiale.

Il est même possible d'obtenir un accroissement de la rectangularité en fonction du temps sous l'action du champ de mesure. On a également mesuré la rectangularité à la température de l'hydrogène liquide après des traitements magnétiques successifs à des températures T_R supérieures à 20°K. La figure 2 montre les résultats obtenus avec les échantillons 1, 2, 3, 4, 5, 6. Pour 1 et 2, l'effet de traitement sous champ magné-

tique n'est sensible qu'à 20°K. A partir de l'échantillon 3 jusqu'au 6, l'effet de traitement se déplace progressivement vers des températures supérieures. Nous voyons nettement, en comparant les figures 1 et 2, que l'accroissement de la rectangularité dû à l'action d'un champ magnétique est lié directement à l'amplitude et à la position des bandes de traînage. Ainsi les échantillons 1 et 2 qui montrent surtout un phénomène de traînage important vers — 240°C, ne présentent un accroissement de R qu'à la température de l'hydrogène liquide.

En effet, une bande de traînage situe la limite inférieure de la zone de température à laquelle peut se former une surstructure d'orientation, donc une anisotropie uniaxiale, sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Ainsi l'existence de bandes de traînage à basse température permet d'interpréter l'origine d'une partie des fortes rectangularités naturelles rencontrées dans certains échantillons. A la température ambiante, les constantes de temps du phénomène de traînage sont si rapides que, dès l'apparition du champ de mesure, la surstructure se forme et contribue ainsi à une plus forte rectangularité.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) P. K. Baltzer, *Proceedings of the Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Pittsburg, 1955 (American Institute of Electrical Engineers, 1955); *A. I. E. E.*, Spec. Publ., 78, p. 247; M. I. T. Lincoln Laboratory, Report 6 R 236, 1955.

(2) A. P. Greifer et W. J. Croft, *J. Appl. Phys.*, 30 S, 1959, p. 34-36 S.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Microfractographie sous vide à basse température.* Note (*) de MM. **Claude Sella** et **Charles Spritzer**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Description d'une nouvelle méthode d'étude des structures à basse température basée sur l'examen au microscope électronique de répliques effectuées sur des surfaces de rupture obtenues sous vide par traction, cisaillement ou coupe à partir d'un objet maintenu à la température de l'azote liquide.

Les possibilités d'examen au microscope électronique de la structure d'objets refroidis à basse température ont été très peu explorées jusqu'à présent. En 1954, Meryman et Kafig ([1]) signalaient la possibilité d'étudier des cristallisations à basse température au moyen de répliques de monoxyde de silicium réalisées par évaporation sous vide sur un échantillon placé sur un support métallique refroidi par de l'azote liquide. Ces auteurs donnaient peu d'informations sur le dispositif utilisé et sur leur technique expérimentale et attiraient l'attention sur les difficultés liées à la conta-

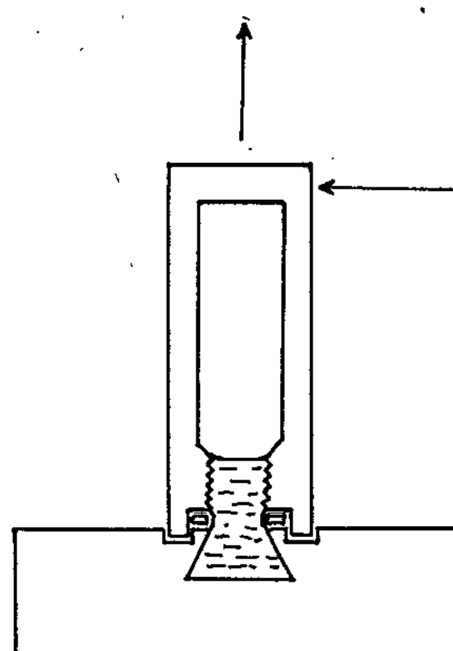


Fig. 1.

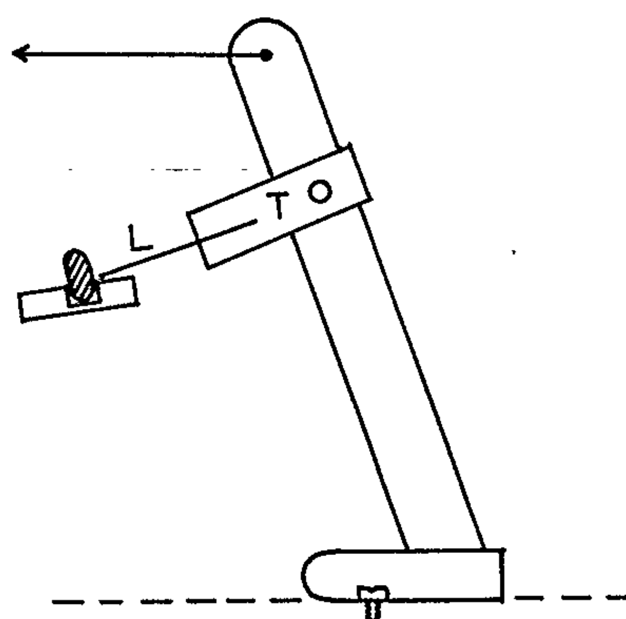


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Schéma des dispositifs permettant d'obtenir sous vide des surfaces de rupture par traction ou cisaillement (*fig.* 1) ou par coupe (*fig.* 2) à partir d'un objet refroidi à la température de l'azote liquide.

mination rapide et au givrage de l'objet refroidi. En 1959, Hibi et Yada ([2]) décrivaient un appareillage plus élaboré dont le principe repris et perfectionné par les Laboratoires de la Japan Electron Optics a conduit à la mise au point d'une section de refroidissement conçue pour la préparation de répliques à basse température et adaptable sur un évaporateur classique.

Ce dispositif utilisé comme point de départ de nos expériences est constitué d'un réservoir d'azote liquide refroidissant par conduction un barreau de cuivre (B) sur lequel vient se fixer une plaquette amovible (E) formant porte-échantillon et dont la température mesurée par un thermocouple peut être modifiée au moyen d'une résistance chauffante (R).

Un piège à azote liquide (P) de grandes dimensions permet de réduire la contamination de l'objet en établissant entre ce dernier et le piège (P) un gradient thermique convenable, gradient pouvant être amplifié en réalisant au moyen d'une lampe à incandescence un chauffage superficiel de l'objet. A l'occasion d'une étude de la cristallisation de mélanges de liquides organiques, nous avons rapidement constaté qu'un tel dispositif était pratiquement inutilisable. En effet, malgré les précautions prises, la contamination de l'objet est impossible à éviter au cours des différents stades de la préparation et de son séjour prolongé sous vide avant la réalisation de la réplique finale. En outre, pour certaines substances à forte tension de vapeur, le séjour sous vide entraîne une sublimation importante pouvant aller dans de nombreux cas jusqu'à la

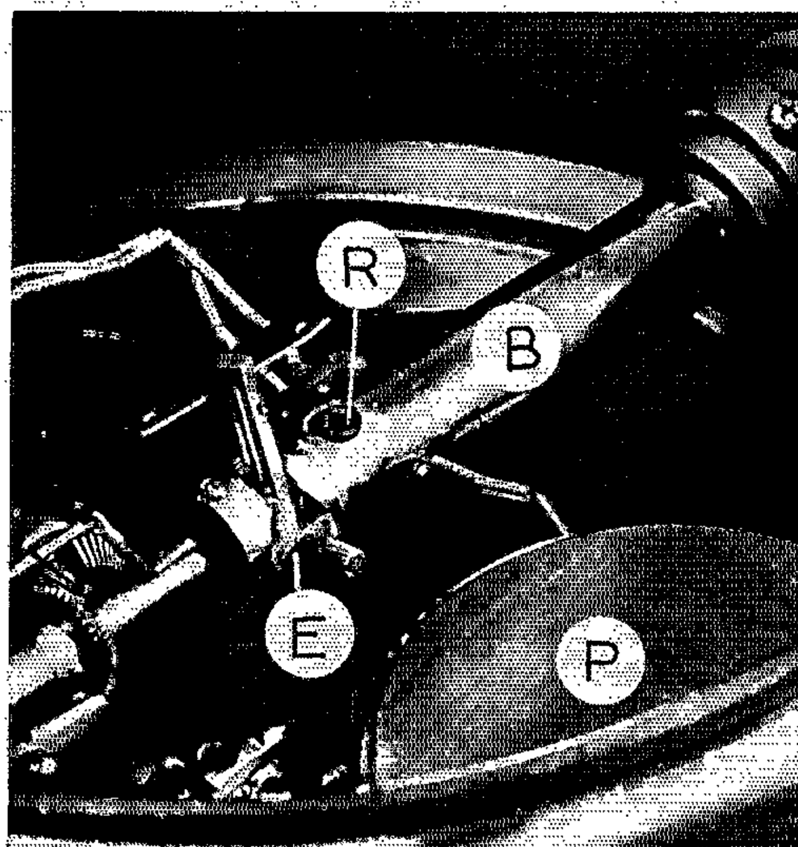


Fig. 3.

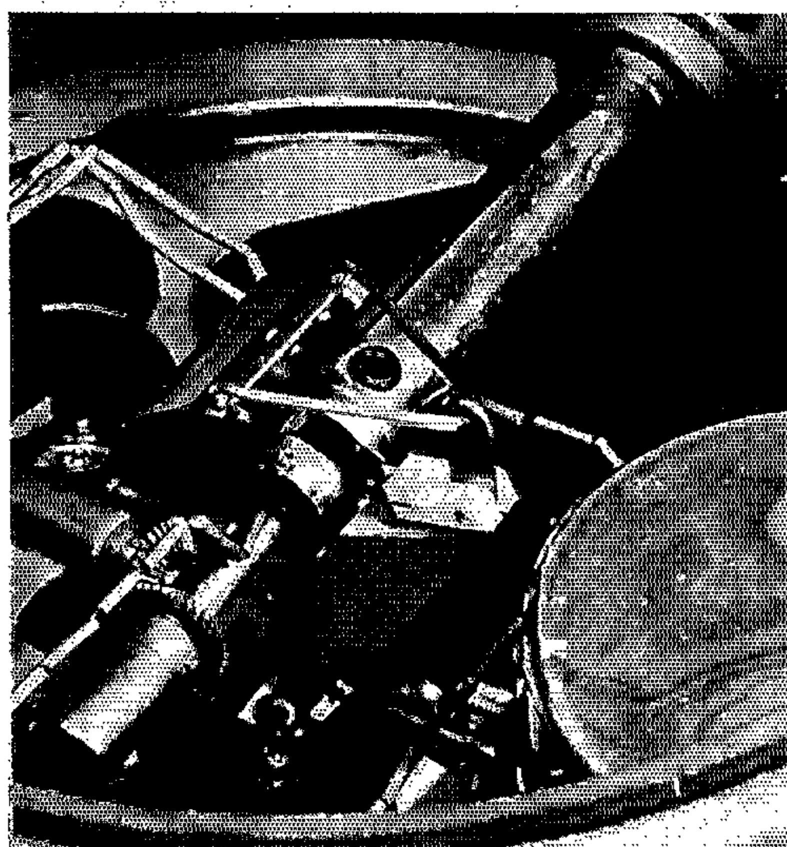


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Vue d'ensemble de la section de refroidissement équipée des dispositifs permettant la préparation de répliques sur des surfaces de rupture obtenues par cisaillement (*fig.* 3) ou par coupe (*fig.* 4).

disparition totale de l'objet. La structure interne de l'échantillon ne pouvait donc être observée qu'en réussissant à éviter ou à réduire ces effets de sublimation et de contamination. Dans ce but, nous avons mis au point un dispositif complémentaire simple permettant de transposer à l'étude des microstructures à basse température la technique de fractographie qui a connu en microscopie électronique de nombreux développements au cours de ces dernières années, particulièrement en métallurgie ([3]) et en cristallographie dans des domaines variés allant de l'étude de la structure des verres ([4]) à celle de l'architecture des minéraux et des roches ([5]).

Dans un premier type de montage, adapté plus spécialement à l'étude de substances liquides à température ambiante, l'échantillon est introduit dans un support spécial (*fig.* 1) constitué d'un cylindre métallique

appliqué sur une plaquette de cuivre dans laquelle est pratiquée une cavité. L'étanchéité est assurée par un joint de téflon. L'orifice supérieur permettant le remplissage peut être fermé de façon étanche pour éviter toute sublimation au cours du séjour sous vide. L'ensemble est alors refroidi dans l'azote liquide et placé sur la platine refroidissante de l'évaporateur (*fig.* 3). La fracture est réalisée, soit par traction, soit par cisaillement grâce à un dispositif mécanique convenable commandé de l'extérieur. Elle se propage toujours dans le plan du joint. La réplique de la surface de rupture est effectuée, soit immédiatement, soit après cryodécapage par sublimation sélective. Différentes techniques de réplique peuvent être utilisées suivant les cas : réplique directe de carbone avec ombrage simultané au platine ou avec ombrage préalable au germanium, double empreinte à partir d'un premier moulage réalisé au moyen d'un film épais de germanium suivi d'une réplique finale carbone-platine. Signalons à cette occasion, l'intérêt du germanium dans ces techniques, très facile à évaporer et se condensant toujours sous forme amorphe, sans aucune structure pouvant affecter la résolution de l'ombrage ou de l'empreinte. Après réchauffement de l'objet, la récupération de la réplique se fait par les méthodes habituelles (décollement dans un liquide, ou dissolution de l'objet, lavages, etc.). Il est souvent nécessaire de renforcer préalablement les répliques particulièrement fragiles sur des surfaces de rupture très accidentées.

Le support d'échantillon précédent peut être utilisé de la même façon pour l'étude d'objets solides qu'il suffit de préparer sous forme d'une éprouvette cylindrique. Il est également possible sur le même principe de construire un porte-échantillon adapté en forme et en dimensions à chaque problème particulier.

Un deuxième type de montage plus particulièrement adapté à des objets solides permet d'obtenir une surface de rupture au moyen d'une lame d'acier (*fig.* 2 et 4). La lame L fixée sur un bloc de téflon T servant d'isolant thermique se refroidit au contact du bloc de cuivre sur lequel est placé l'échantillon. Le mouvement de la lame est commandé de l'extérieur par l'intermédiaire d'un levier. Ce dispositif particulièrement simple a des possibilités très voisines de celles de l'appareillage complexe de Moor et Mühlethaler ([6]) utilisé en biologie pour l'étude de surfaces de rupture de cellules et de tissus vivants surgelés et soumis ou non à un cryodécapage.

Mais c'est principalement en physique, en chimie et en cristallographie que les dispositifs mis au point trouvent leurs applications les plus nombreuses : étude de la cristallisation des liquides purs, des mélanges de liquides et des solutions, étude des phénomènes de séparation de phases qui interviennent dans ces milieux au cours de la solidification, étude d'une façon générale de toutes les transformations ou réactions à l'état solide à basse température. Dans le domaine des polymères, élastomères,

caoutchoucs, cette technique doit conduire à des observations nouvelles. Les problèmes posés par la structure des polymères gonflés, des états smectiques ou nématiques, des gels, des colloïdes et des dispersions de particules en milieu liquide pourront être abordés plus valablement que par les techniques habituelles dans lesquelles le liquide est toujours éliminé et l'état de dispersion ou la structure même de l'échantillon peuvent être complètement modifiés par séchage.

L'étude des transformations de phase qui se produisent dans des milieux hydratés (plâtres et ciments) est également possible.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) H. MERYMAN et E. KAFIG, *Proc. of Third Intern. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954, p. 486.

(2) T. HIBI et K. YADA, *J. Electron. Microscopy*, Japan, 7, 1959, p. 21.

(3) J. PLATEAU, G. HENRI et C. CRUSSARD, *Métaux*, 392, 1958, p. 141.

(4) C. SELLA, M. NAVEZ, T. L. TRAN et J. J. TRILLAT, *Silicates Industriels*, 29, 1964, p. 15.

(5) C. SELLA et G. DEICHA, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 283.

(6) H. MOOR et K. MÜHLETHALER, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 609.

(Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Calcul des sections de choc du type* $2s \rightarrow np$ *dans les ions de la série isoélectronique du lithium.* Note (*) de M. **Oleg Bely**, présentée par M. André Lallemand.

Les sections de choc correspondant aux transitions dipolaires du type $2s \rightarrow np$ ($n = 2, 3, \ldots, 7$) ont été calculées dans les ions du Be II, N V et Ne VIII par la méthode de Coulomb-Born. L'analyse des résultats obtenus montre qu'ils peuvent être facilement étendus à n'importe quelle transition dipolaire $2s \rightarrow np$ dans un ion quelconque de la série isoélectronique du lithium.

1. *Introduction.* — Dans ce premier travail nous avons calculé les sections se rapportant aux transitions dipolaires à partir du fondamental du type $2s \rightarrow np$ pour $n = 2, 3, \ldots, 7$. Seuls les résultats se rapportant à $n = 2$, 3 et 7 sont donnés, les autres pouvant se déduire facilement à partir de ces derniers.

2. *Méthodes utilisées.* — Pour calculer ces sections de choc nous avons appliqué les deux variantes habituelles de l'approximation de Coulomb-Born : CB I et CB II, les méthodes ont été abondamment décrites dans [1], [2] et [3] et nous n'entrerons pas dans les détails techniques qu'elles supposent.

Rappelons simplement que ces méthodes utilisent le développement en ondes partielles de la fonction d'onde de l'électron libre qui est supposé se déplacer dans le champ asymptotique de l'ion.

Pour les transitions $2s \rightarrow 2p$ et $2s \rightarrow 3p$ nous avons appliqué les deux méthodes citées précédemment. Par contre, pour les transitions du type $2s \rightarrow np$ ($n > 3$) nous avons appliqué seulement la méthode CB I.

Pour pouvoir estimer l'erreur commise sur le calcul de nos sections de choc, nous avons aussi effectué les approximations dites de Coulomb-Bethe [2], qui est l'analogue de l'approximation de Bethe dans le cas des atomes neutres, et du paramètre d'impact (I. P. M.) [4].

3. *Résultats.* — Au lieu de donner directement les sections de choc, nous avons pensé qu'il était préférable de donner les forces d'oscillateur $f(i \rightarrow j)$ correspondant aux transitions étudiées et le facteur de Gaunt effectif [5]. La section de choc Q_{ij} peut alors s'exprimer par l'intermédiaire de ces deux quantités :

$$Q_{ij} = \frac{8\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{k_1^2} \frac{1}{\Delta E} f(i \rightarrow j) \bar{g} \quad (\pi a_0^2),$$

où k_1^2 et ΔE sont respectivement l'énergie incidente et la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial (les deux exprimés en rydbergs). Les forces d'oscillateurs sont données dans le tableau suivant ainsi que

les ΔE correspondant. Les $\overline{g}$ obtenus sont tracés sur les figures 1, 2 et 3 en fonction du paramètre

$$X = \frac{k_1^2}{\Delta E}$$

qui mesure le rapport entre l'énergie de l'électron incident et l'énergie de la transition considérée. Les $\overline{g}$ trouvés pour les transitions se trouvant entre $n = 3$ et $n = 7$ étant très proches des résultats obtenus pour $n = 7$, on prendra pour calculer toute section du type $2s \to np$ ($n > 3$) le $\overline{g}$ correspondant à $n = 7$. En faisant ceci on commet une erreur de quelques pour-cent, ce qui est négligeable devant l'erreur propre de la méthode utilisée.

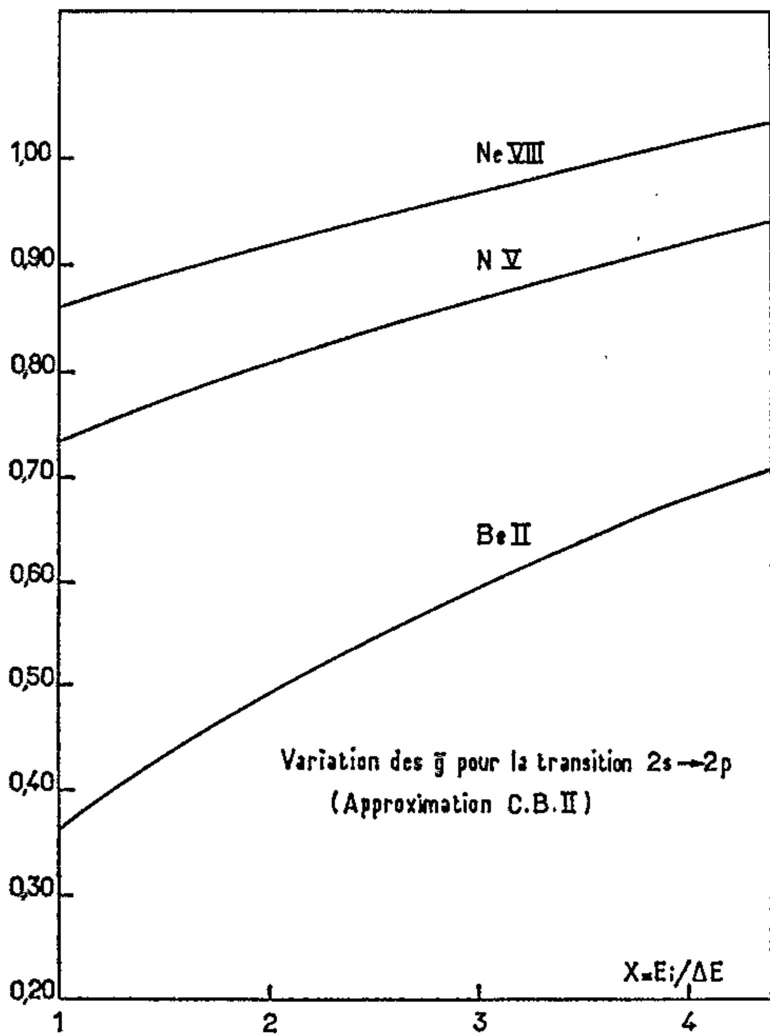


Fig. 1.

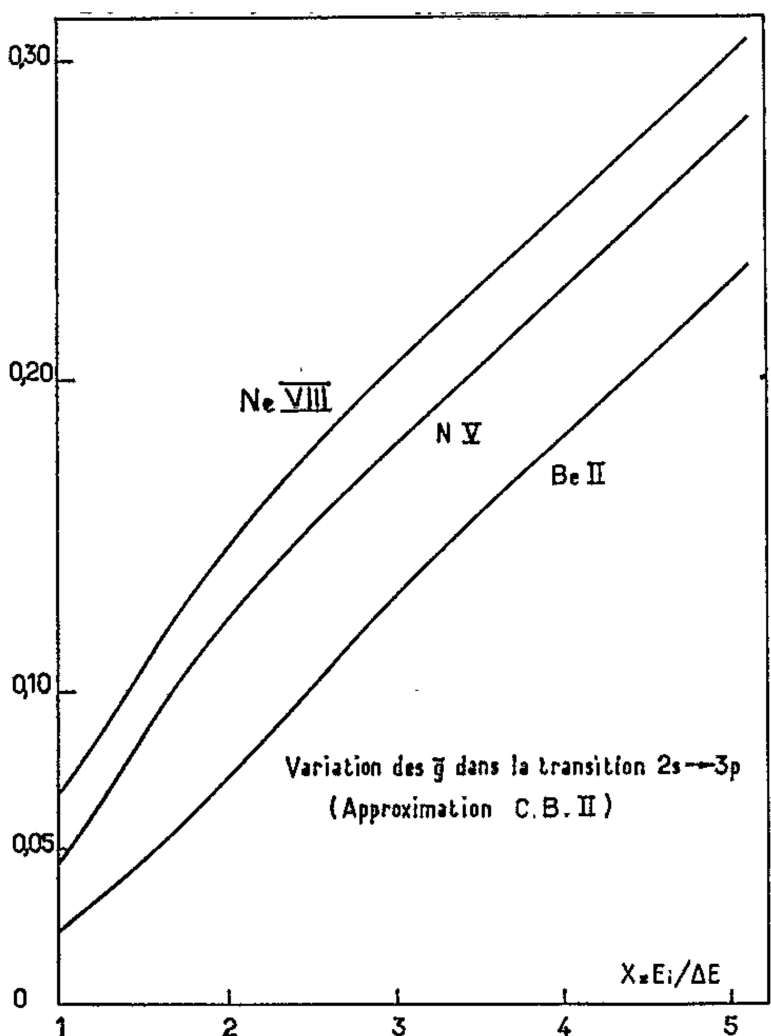


Fig. 2.

Be II.

n........	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ΔE............	0,291	0,880	1,083	1,176	1,226	1,256
$f(2s \to np)$.....	0,511	0,080	0,0532	0,0294	0,0187	0,0126

N V.

n........	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ΔE............	0,733	4,355	5,608	6,183	6,495	6,682
$f(2s \to np)$.....	0,237	0,235	0,090	0,0439	0,0247	0,0168

Ne VIII.

n........	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ΔE............	1,1675	10,330	13,227	14,816	15,488	15,965
$f(2s \to np)$.....	0,1530	0,2976	0,0983	0,0459	0,0258	0,0165

L'analyse des résultats précédents montre tout de suite le caractère tout à fait différent de la transition $2s \rightarrow 2p$ par rapport aux autres transitions. Ceci est certainement dû au fait que la transition de résonance $2s \rightarrow 2p$ est, dans l'approximation hydrogénoïde, dégénérée tandis que ceci n'est pas le cas pour les autres transitions. On constate aussi que, comparativement à la valeur moyenne de 0,2 suggérée par H. Van Regemorter [5], le $\bar{g}$ effectif est grand pour la transition de résonance tandis qu'il est petit pour les autres transitions. Mais quelle que soit la transition considérée le $\bar{g}$ est une fonction croissante de X et de la charge Z [2].

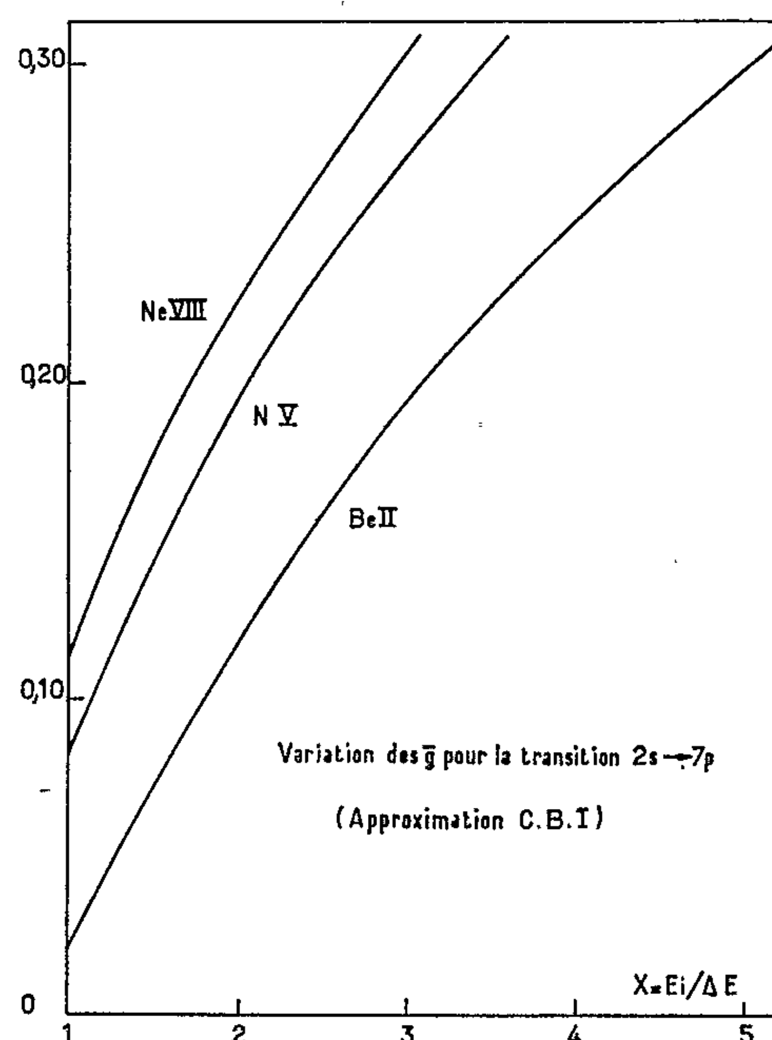


Fig. 3.

Cependant si dans le cas de la transition de résonance on peut considérer le $\bar{g}$ comme une fonction pratiquement constante de X, il n'en est plus du tout de même pour les transitions $2s \rightarrow np$ ($n > 2$). Enfin nous avons trouvé que l'approximation de Coulomb-Bethe est environ deux fois plus grande que celle de CB II pour la transition $2s \rightarrow 2p$ et une vingtaine de fois plus grande dans les autres transitions. Quant à l'approximation du paramètre d'impact elle donne, dans tous les cas considérés, une estimation correcte des sections calculées. En fait, la différence ne dépasse jamais 50 % de la valeur obtenue par la méthode Coulomb-Born (I ou II).

Il est malaisé d'estimer l'erreur commise sur les sections de choc calculées. Dans le cas de la transition de résonance (transition forte) on peut penser que les sections données sont valables à 20 % près. Ceci semble confirmé par le fait que l'approximation de Coulomb-Bethe est du même ordre de magnitude que les résultats CB I et CB II. Pour les transitions faibles nous pensons qu'on peut envisager une erreur d'un facteur 2.

Cependant, à mesure que la charge Z de l'ion augmente, les sections trouvées doivent être meilleures et l'erreur commise sur les transitions $2s \rightarrow np$ $(n > 2)$ ne doit pas dépasser 50 % pour le Ne VIII.

4. *Conclusions.* — De tout ceci il semble se dégager trois conclusions :

1° le $\bar{g}$ est une fonction croissante de X et de la charge Z de l'ion pour une transition donnée;

2° le $\bar{g}$ est (au seuil d'excitation) :

grand (> 0,2) pour les transitions de résonance,

petit (< 0,2) pour les transitions faibles;

3° dans les transitions de résonance le $\bar{g}$ peut être considéré comme lentement variable en fonction de X tandis que ceci n'est pas vrai pour les transitions faibles.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) H. Van Regemorter, *M. N. R. A. S.*, 121, 1960, p. 213.

(2) O. Bely, J. Tully et H. Van Regemorter, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 33.

(3) O. Bely, *Ann. Astrophys.*, 27, 1964, p. 599.

(4) A. Burgess, Communication personnelle.

(5) R. Van Regemorter, *A. P. J.*, 136, 1962, p. 906.

(*Observatoire de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Durée de vie radiative de l'état* $6\,{}^3P_0$ *des isotopes* ^{199}Hg *et* ^{201}Hg. Note (*) de Mlle **Marie-Claude Bigeon** et M. **Jean-Louis Cojan**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des mesures d'absorption par la vapeur de mercure, de la raie interdite ($6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_0$) émise par les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg permettent de mesurer la durée de vie radiative de l'état $6\,{}^3P_0$, $\tau_{199} = 1{,}63$ s pour ^{199}Hg et $\tau_{201} = 2{,}52$ s pour ^{201}Hg.

Une cellule de résonance (R) renferme, à la température ambiante T_0, un mélange de vapeur de mercure fortement enrichie dans l'un des isotopes ^{199}Hg ou ^{201}Hg et d'azote sous une pression de 2 mm de mercure; elle émet un rayonnement contenant dans un petit intervalle spectral voisin de $\lambda = 2\,650$ Å, les trois raies de résonance en échelon, de longueur d'onde dans le vide

$$\lambda_1 = 2\,655{,}9\ \text{Å}\ (6\,{}^3P_1 - 7\,{}^1D_2)\,; \qquad \lambda_2 = 2\,654{,}5\ \text{Å}\ (6\,{}^3P_1 - 7\,{}^3D_1)\,;$$
$$\lambda_3 = 2\,652{,}8\ \text{Å}\ (6\,{}^3P_1 - 7\,{}^3D_2),$$

ainsi que la raie « interdite » $\lambda_0 = 2\,656{,}6$ Å ($6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_0$).

Ce rayonnement traverse un monochromateur qui permet de séparer chacune de ces quatre radiations, puis une cellule d'absorption (C) de longueur $l = 50$ cm, renfermant de la vapeur de mercure naturelle sous une pression de l'ordre du centimètre de mercure; soit N le nombre d'atomes de mercure par unité de volume dans (C) et T leur température absolue (voisine de 500°K).

Un photomultiplicateur mesure l'intensité $I(\lambda_i)$ $(i = 0, 1, 2, 3)$ des quatre radiations envisagées plus haut, à leur sortie de (C).

Une glace sans tain, placée obliquement sur le trajet du faisceau lumineux entre le monochromateur et la cellule (C), dirige une partie de l'énergie lumineuse vers un second photomultiplicateur qui permet de mesurer l'intensité $I_0(\lambda_i)$ de chacune des quatre raies à l'entrée de la cellule (C); on ajuste à cet effet l'amplification de manière que la température ambiante $I_0(\lambda_i) = I(\lambda_i)$. Il est donc possible de mesurer l'absorption $A(\lambda_i) = 1 - [I(\lambda_i)/I_0(\lambda_i)]$ que subit chacune des radiations en traversant (C).

On constate expérimentalement que les trois radiations λ_1, λ_2, λ_3 subissent la même absorption tandis que la raie interdite λ_0 est plus absorbée pour $N \geq 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$.

L'absorption des trois radiations λ_1, λ_2, λ_3 est due uniquement à des transitions $6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_1$ ($\lambda = 2\,537$ Å) perturbées en longueur d'onde par les effets de pression qui rendent notable l'absorption des radiations voisines de 2 650 Å pour les densités de vapeur envisagées ici. Weisskoff [1] a montré que ces effets sont déterminés essentiellement par la quantité Nf, où f représente la force d'oscillateur de la transition correspondante.

La radiation interdite λ_0 subit une absorption plus forte que les précédentes du fait qu'aux densités de vapeur considérées, à la cause d'absorption envisagée précédemment, s'ajoute celle qui provient de la transition $6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_0$, pour les isotopes impairs ${}^{199}Hg$ et ${}^{201}Hg$; pour cette transition, la force d'oscillateur est environ 10^7 fois plus faible que pour la précédente d'après les résultats de Garstang [2]. La valeur de Nf est alors la même que celle de la transition $6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_1$ pour $N = 10^{12}\,cm^{-3}$; il en résulte qu'on peut estimer que l'absorption liée à cette transition ne s'étend que sur la répartition spectrale d'effet Doppler de la raie interdite λ_0 et n'affecte pas les raies λ_1, λ_2, λ_3.

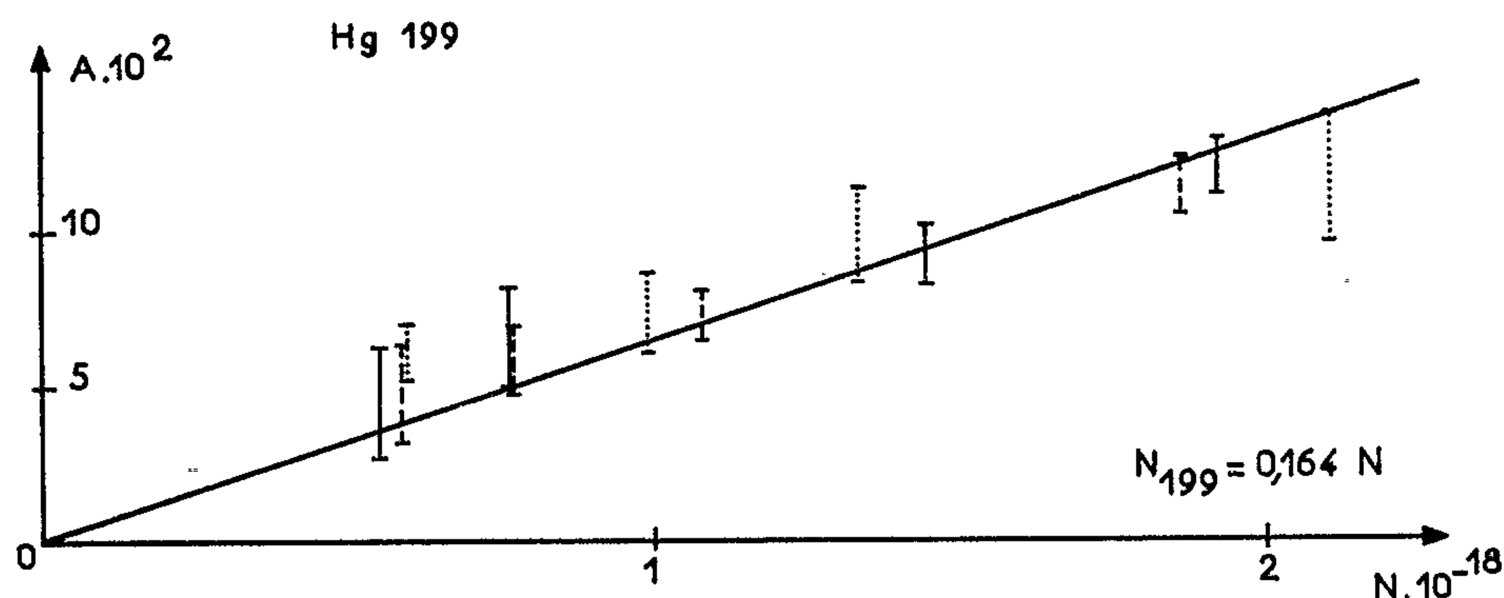


Fig. 1.

Une vérification expérimentale de cette interprétation s'obtient en remarquant que la probabilité par seconde de « quenching » de la raie interdite par chocs des atomes $6\,{}^3P_1$ et $6\,{}^1S_0$ est d'environ $10^2\,s^{-1}$ pour $N \neq 10^{13}\,cm^{-3}$ [3]. La fréquence de ces chocs pour $N = 10^{18}\,cm^{-3}$ est donc d'environ $10^7\,s^{-1}$, très inférieure à la largeur Doppler ($\Delta\nu_D \sim 10^9\,s^{-1}$).

Mesurant pour N et T donnés, $I(\lambda_1)$, $I(\lambda_0)$; $I_0(\lambda_0)$, $I_0(\lambda_1)$, on en déduit l'absorption dans (C) de la radiation λ_0 due à la seule transition $6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_0$

$$A = 1 - \frac{I(\lambda_0)}{I(\lambda_1)} \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_0)}.$$

Pour l'isotope ${}^{199}Hg$, par exemple, cette absorption est liée à la durée de vie radiative τ_{199} de l'état $6\,{}^3P_0$ par une relation générale (1) tabulée numériquement par Zemansky [4] en fonction de $k_0 l$ et de α,

$$(1) \qquad A_{199} = \alpha^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^2} \left(1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}}\right) d\omega,$$

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\mathrm{Ln}\,2}{\pi}} \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{N_{199}}{\tau_{199}},$$

N_{199}, nombre d'atomes ${}^{199}Hg$ par centimètre cube dans la vapeur qui remplit (C).

α est le rapport des largeurs des raies d'émission de la raie λ_0 dans (R) et de la raie d'absorption correspondante dans (C) ; il varie très lentement dans le domaine des valeurs de N que nous avons utilisé.

Compte tenu de la précision assez médiocre de nos mesures, on peut admettre (ce que nous avons vérifié *a posteriori*) que A_{199} est une fonction linéaire de N_{199}. La droite représentative des variations de A_{199} en fonction de N, déterminée par les méthodes des moindres carrés, est indiquée figure 1; la figure 2 est relative au cas de la radiation λ_0 émise par ^{201}Hg.

Pour éliminer l'effet d'élargissement de la raie λ_0 émise par (R) du fait de la présence de 2 mm d'azote, nous avons repris la détermination de ces droites A (N) en remplaçant dans (R) l'isotope impair du mercure par du mercure naturel et en faisant varier la pression d'azote. On déter-

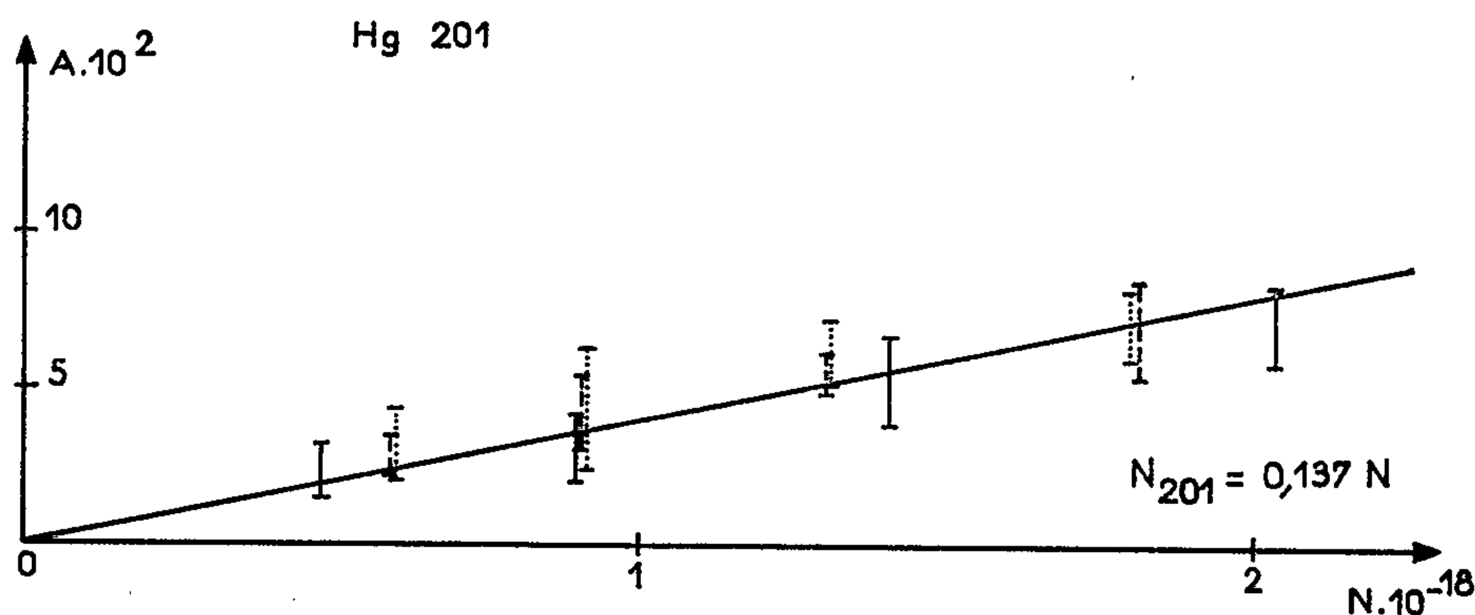


Fig. 2.

mine alors la manière dont la pente de cette droite A (N) dépend de la pression d'azote dans (R); la précision des mesures est moins bonne que précédemment; nous avons trouvé que le rapport des pentes des droites A(N) à pression d'azote nulle et à pression d'azote égale à 2 mm est de 1,11.

En effectuant la correction précédente sur les droites expérimentales $A_{199}(N)$ et $A_{201}(N)$, on peut appliquer la formule 1 en posant

$$\alpha = \sqrt{\frac{T_0}{T}}.$$

On en déduit $\tau_{199} = 1{,}63$ s et $\tau_{201} = 2{,}52$ s, valeurs à comparer à celles calculées par Garstang (2) : $\tau_{199} = 1{,}43$ s et $\tau_{201} = 2{,}08$ s.

L'accord peut être considéré comme satisfaisant compte tenu de l'imprécision de ces deux évaluations.

Remarquons enfin que l'accord est bon (5 % d'écart) pour les rapports τ_{199}/τ_{201} qui sont théoriquement déterminés avec une précision bien supérieure à celle des valeurs individuelles des deux durées de vie.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

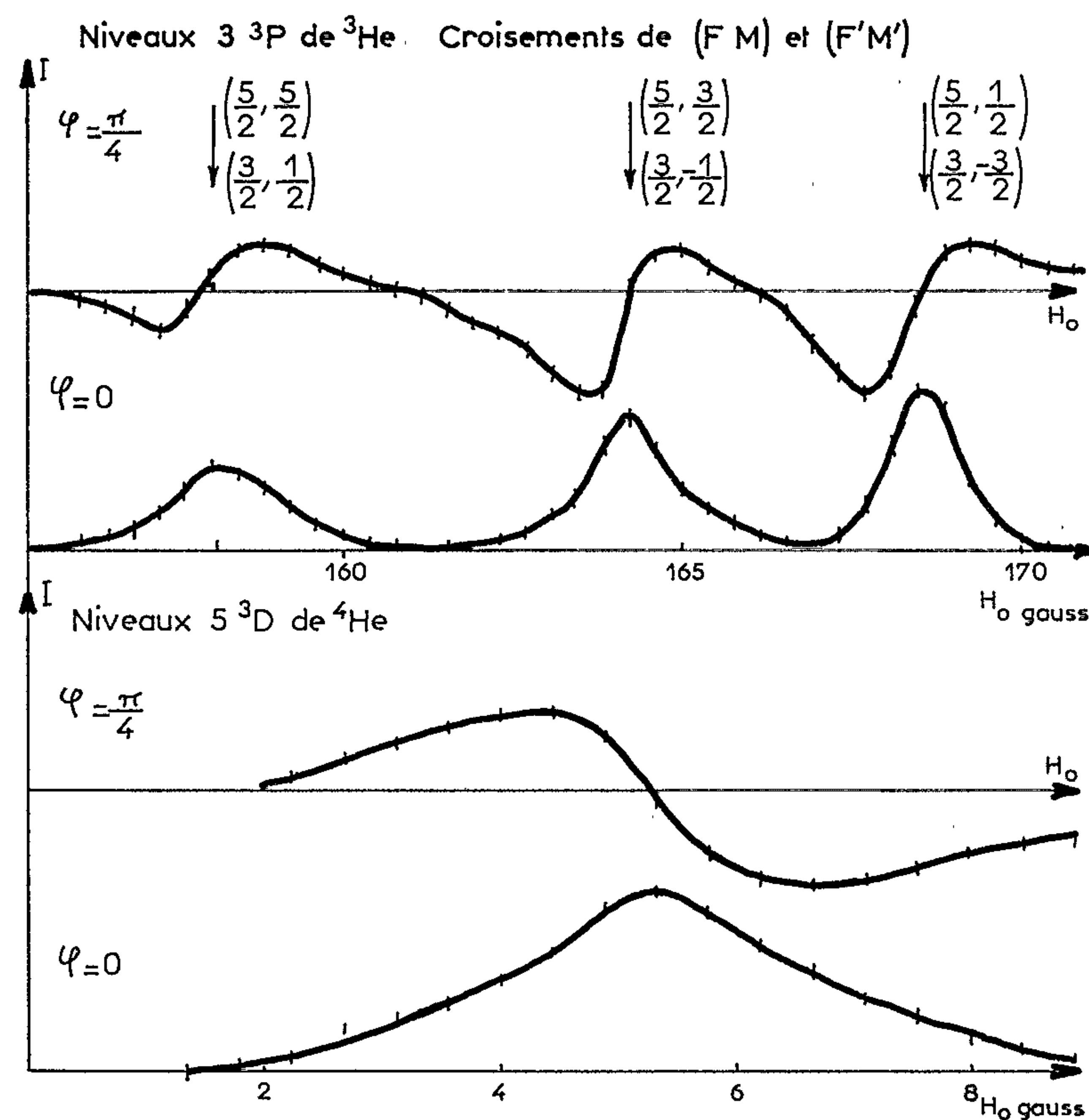
(1) V. Weiskoff, *Phys. Z.*, 34, 1933, p. 1.
(2) Garstang, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 845.
(3) M. C. Bigeon et J. L. Cojan, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6565.
(4) M. W. Zemansky, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 219.

(*Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Structure des niveaux de l'atome d'hélium excité par choc électronique.* Note (*) de Mme **Colette Galleron-Julienne** et M. **Jean-Pierre Descoubes**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a déterminé, par la méthode des « croisements de niveaux », la structure en champ nul et la durée de vie de certains niveaux excités de l'hélium.

De nombreuses expériences ont montré que le bombardement d'atomes par un faisceau dirigé d'électrons monocinétiques lents peuple sélectivement les différents sous-niveaux Zeeman de certains niveaux excités [(1), (2)]. Dans le cas de l'excitation électronique « transversale » (vitesse des électrons non parallèle au champ magnétique statique $\vec{H}_0$), on a observé en outre,



sur la lumière émise par les atomes excités, des effets liés à la « cohérence hertzienne » entre sous-niveaux induite par l'excitation électronique [(1), (3)].

En particulier, l'un de nous a décelé sur certaines raies de spectre atomique des modifications d'intensité ou de polarisation lorsque le champ H_0 varie au voisinage d'un point de croisement de sous-niveaux Zeeman. C'est ainsi qu'on a pu mesurer les structures fines en champ nul

et les largeurs naturelles des premiers niveaux n^3P de l'atome ^4He ($n = 3, 4, 5, 6$). Le principe de l'expérience et son interprétation ont été donnés dans deux Notes précédentes [(4), (5)].

Nous avons étudié par la même méthode d'autres niveaux excités des atomes ^4He et ^3He. Le but de la présente Note est de rapporter les résultats spectroscopiques obtenus.

La triode contenant le gaz étudié est placée dans le champ $\vec{H}_0$ parallèle à Oz, de sorte que le faisceau d'électrons a pour direction Ox, perpendiculaire à Oz. On sait que, dans ces conditions, les seuls croisements donnant lieu à des phénomènes optiques sont ceux pour lesquels l'écart des nombres quantiques magnétiques M et M′ des deux sous-niveaux considérés est égal à 2. Deux photomultiplicateurs reçoivent la lumière émise suivant Oz. L'un mesure l'intensité de la composante dont le vecteur électrique fait avec Ox l'angle Φ, l'autre celle de la composante dont le vecteur électrique fait avec Ox l'angle $\Phi + \pi/2$. Ces courants photoélectriques sont opposés, et l'on obtient un signal électrique composé d'une partie variant faiblement avec H_0 et d'une partie qui a pour valeur

$$I = C \frac{\Gamma \cos 2\Phi + \Delta E \sin 2\Phi}{\Gamma^2 + (\Delta E)^2},$$

où C est une constante, Γ la largeur naturelle des sous-niveaux qui se croisent, ΔE leur différence d'énergie. L'étude de la courbe représentant I

TABLEAU I.

Niveau.	λ (Å).	Transition.	Isotope.	Structure mesurée (MHz).	Durée de vie (× 10^{-8} s).
3^3P.....	3 889	$3^3P - 2^3S_1$	^4He (4)	$3^3P_0 - 3^3P_1 = 7\,740 \pm 980$ $3^3P_1 - 3^3P_2 = 658,55$	9,0 ± 1
			^3He	$3^3P_2 (F = 3/2) - 3^3P_2 (F = 5/2) = 541 \pm 2$	
4^3P.....	3 188	$4^3P - 2^3S_1$	^4He (4)	$4^3P_0 - 4^3P_1 = 2\,970 \pm 300$ $4^3P_1 - 4^3P_2 = 270,7 \pm 0,2$	16,7 ± 1,7
			^3He	$4^3P_{2,3/2} - 4^3P_{2,5/2} = 224 \pm 1$	
5^3P.....	2 945	$5^3P - 2^3S_1$	^4He (4)	$5^3P_0 - 5^3P_1 = 1500 \pm 200$ $5^3P_1 - 5^3P_2 = 135,5 \pm 0,2$	20,6 ± 3
			^3He	$5^3P_{2,3/2} - 5^3P_{2,5/2} = 112 \pm 1$	
6^3P.....	2 829	$6^3P - 2^3S_1$	^4He (4)	$6^3P_0 - 6^3P_1 = 860 \pm 200$ $6^3P_1 - 6^3P_2 = 78,2 \pm 0,4$	27 ± 5
			^3He	$6^3P_{2,3/2} - 6^3P_{2,5/2} = 65 \pm 3$	
7^3P.....	2 764	$7^3P - 2^3S_1$	^4He	$7^3P_1 - 7^3P_2 = 48,6 \pm 0,5$	33 ± 10
			^3He	$7^3P_{2,3/2} - 7^3P_{2,5/2} = 40 \pm 3$	
8^3P.....	2 723	$8^3P - 2^3S_1$	^4He	$8^3P_1 - 8^3P_2 = 32,6 \pm 1$	40 ± 15
			^3He	$8^3P_{2,3/2} - 8^3P_{2,5/2} = 27 \pm 2$	
3^3D.....	5 876	$3^3D - 2^3P$	^4He	$3^3D_2 - 3^3D_3 = 72,7 \pm 1$	1,3 ± 0,3
			^3He	$3^3D_{2,5/2} - 3^3D_{2,7/2} = 59,3 \pm 0,8$	
4^3D.....	4 471	$4^3D - 2^3P$	^4He	$4^3D_2 - 4^3D_3 = 35,7 \pm 0,6$	2,9 ± 0,3
			^3He	$4^3D_{2,5/2} - 4^3D_{2,7/2} = 29,2 \pm 0,5$	
5^3D.....	4 026	$5^3D - 2^3P$	^4He	$5^3D_2 - 5^3D_3 = 20,2 \pm 0,2$	4,2 ± 0,5
			^3He	$5^3D_{2,5/2} - 5^3D_{2,7/2} = 15,3 \pm 0,2$	

en fonction de H_0 donne la largeur naturelle et la structure du niveau en champ nul, par le procédé déjà expliqué ([4]).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les résultats sont en accord satisfaisant avec les mesures de structure effectuées par Chantrel grâce à la spectroscopie interférentielle [([6]), ([7])] et celles de Bennett sur les durées de vie ([8]).

La figure montre quelques courbes obtenues. Pour les niveaux n^3P supérieurs et les niveaux n^3D, la largeur naturelle des courbes de croisement empêche leur résolution, d'où la mauvaise précision des mesures.

Tous les résultats relatifs aux n^3D sont donnés en négligeant les phénomènes de cascade.

Nous avons observé sur les transitions de la série diffuse de ^3He issues des niveaux 4, 5, 6 et $7\,^1D_2$ des phénomènes analogues aux précédents; leur interprétation théorique est en cours et sera publiée ultérieurement.

Par ailleurs, nous avons vérifié sur différents niveaux les prévisions théoriques d'une Note précédente ([5]). En particulier, nous avons pu observer les phénomènes de croisements entre sous-niveaux tels que $|M - M'| = 1$. Tous ces résultats seront rapportés dans une prochaine Note.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) H. W. B. SKINNER et E. T. S. APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A 117, 1928, p. 224.

([2]) J. C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.

([3]) A. FAURE, O. NÉDELEC et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.

([4]) J.-P. DESCOUBES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5607.

([5]) J.-P. DESCOUBES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3733.

([6]) H. CHANTREL, *Thèse*, Paris, 1958; *Ann. Physique*, 4, 1959, p. 965.

([7]) J. BROCHARD, R. CHABBAL, H. CHANTREL et P. JACQUINOT, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 596.

([8]) P. J. KINDLMANN et W. R. BENNETT, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 8, 1963, p. 87.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.*,
24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Effet de la pression sur le profil spectral de la raie de résonance* λ 2 537 Å *du mercure monobare* 198. Note (*) de Mlle **Denise Lagarde** et M. **Robert Lennuier**, présentée par M. René Lucas.

Étude expérimentale du profil spectral de cette raie pour des pressions de vapeur de mercure inférieures à 2,3 mm de mercure; détermination de la largeur Lorentz et de la section efficace de collision.

L'effet de la pression du gaz propre sur le profil de la raie de résonance λ 2 537 Å du mercure a été étudié expérimentalement en analysant le profil d'absorption d'un échantillon de mercure monobare 198 ([1]). Nous avons constaté, en complétant par un analyseur circulaire le dispositif interférentiel précédemment utilisé, que la dissymétrie observée pour des pressions supérieures à 0,05 mm de mercure était attribuable à la présence de traces d'isotope ^{200}Hg.

Nous avons repris la détermination de ce profil d'absorption par la méthode du balayage magnétique ([2]) avec une cuve d'absorption d'épaisseur 0,1 mm. Cette très faible épaisseur permet d'observer une raie d'absorption sur le centre X 198 relativement peu large (le corps de la raie n'empiétant pas sur les centres voisins) et de réduire l'effet des impuretés ^{199}Hg et ^{200}Hg à une petite déformation dont la correction peut être faite avec sureté. Les isotopes ^{199}Hg et ^{200}Hg présents dans cet échantillon de mercure 198 ([3]) ont été dosés par voie optique : $1,2 \pm 0,1$ % et 0,03 % respectivement. L'isotope ^{201}Hg n'a pas été observé même aux plus fortes pressions atteintes (2,3 mm de mercure).

Les courbes expérimentales tracées après correction de l'effet de ces impuretés ont été comparées aux courbes obtenues en faisant le produit de convolution de la fonction d'appareil par des courbes théoriques calculées pour diverses valeurs du rapport de la largeur Lorentz $\Delta\nu_L$ à la largeur naturelle $\Delta\nu_N$. Ce produit a été effectué au moyen de l'intégrateur opticomécanique mis au point au laboratoire [([4]), ([5])]. Les courbes théoriques ont été calculées à partir d'une forme approchée de la relation de Voigt donnant le coefficient d'absorption k_ν de la vapeur :

$$\frac{k_\nu}{k_0} = e^{-\omega^2} - \frac{2a}{\sqrt{\pi}}[1 - 2\omega\,F(\omega)],$$

où

$$a = \frac{\Delta\nu_L + \Delta\nu_N}{\Delta\nu_D}\sqrt{\text{Ln}\,2}; \qquad \omega = 2\sqrt{\text{Ln}\,2}\,\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D};$$

$$F(\omega) = e^{-\omega^2}\int_0^{\omega} e^{y^2}\,dy;$$

$\Delta\nu_N$, $\Delta\nu_L$, $\Delta\nu_D$ désignant respectivement les largeurs naturelle, Lorentz et Doppler de la raie ([6]).

Cette relation, valable lorsque a ne dépasse pas quelques centièmes, a été utilisée jusqu'à $a = 0{,}04$. Nous ne disposions de tables donnant les valeurs de l'intégrale de Voigt que pour $a \geq 0{,}1$ [7], mais nous avons comparé les valeurs de k_ν/k_0 obtenues à partir du développement avec celles fournies par les tables, pour $a = 0{,}1$: l'écart n'atteint pas 0,2 % dans le domaine de fréquences qui nous intéresse.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

TABLEAU I.

T(°K).	P(mm Hg).	$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_N}$.
418	2,28	45
413	1,85	35
406	1,3	25
398	0,94	20
390	0,65	10

Les courbes d'absorption restent symétriques et non déplacées pour ces pressions.

Diverses théories de l'élargissement des raies de résonance par des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active conduisent à une relation de la forme

$$\Delta\nu = \mathrm{K}\frac{e^2}{m\pi\nu_0}fn,$$

où f est la force de transition, n le nombre d'atomes par centimètre cube, et K un coefficient numérique qui dépend de la théorie [8]. La théorie statistique conduit à $\mathrm{K} = \pi/6$, la théorie des chocs à $\mathrm{K} = 1/4$ d'après Weisskopf, 1/2 d'après Margenau et Watson, 2/3 d'après Fursow et Wlassov. D'autre part [6] :

$$\Delta\nu_N = \frac{4\pi e^2}{mc^3}\nu_0^2 f\frac{g_1}{g_2},$$

d'où

$$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_N} = \mathrm{K}\frac{n}{4\pi^2}\frac{g_2}{g_1}\lambda^3$$

(ici, g_2/g_1 vaut 3).

Les résultats du tableau I vérifient une relation de ce type et permettent alors de déterminer K : $0{,}68 \pm 0{,}05$. Cette valeur coïncide avec celle donnée par Fursow et Wlassov.

La largeur naturelle de la raie a été calculée en prenant comme durée de vie du niveau excité $\tau = 1{,}18.10^{-7}$ s [9]. $\Delta\nu_L$ est lié à la durée moyenne entre deux collisions par la relation

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{\pi\tau_c}$$

et, en introduisant la section efficace de collision σ^2 :

$$\Delta\nu_L = 4n\sigma^2\sqrt{\frac{\mathrm{RT}}{\pi\mathrm{M}}}.$$

Nos mesures conduisent à la valeur

$$\sigma^2 = 370 \pm 20.10^{-16}\ \text{cm}^2$$

dans le domaine de température entourant 400°K.

Cette valeur élevée traduit l'effet de résonance entre l'atome actif et ses perturbateurs; on peut la comparer aux sections de choc en l'absence de cet effet :

— section de choc de viscosité (entre atomes dans l'état fondamental) [10] :

$$\sigma^2 = 17.10^{-16}\ \text{cm}^2 \text{ à } 492^{\circ}\text{K};$$

— section de choc de Lorentz [2] :

$$\left.\begin{array}{l}\text{Hg}^*\text{-He}\\ \text{Hg}^*\text{-Ne}\end{array}\right\}\sigma^2 = 21.10^{-16}\ \text{cm}^2,$$

$$\text{Hg}^*\text{-H}_2 \quad \sigma^2 = 30.10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) D. Lagarde et R. Lennuier, *Comptes rendus*, 253, 1960, p. 832.
(2) J. Butaux et R. Lennuier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 671.
(3) Provenant de Atomic Energy of Canada.
(4) R. Prunet *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(5) J. Y. Prévot, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
(6) A. Mitchell et M. Zemansky, *Resonance Radiation and excited Atoms*, Cambridge University Press, 1934, p. 102.
(7) Fried et Conte, *The Plasma Dispersion Fonction*, Academic Press, 1961.
(8) S. Robin et S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.
(9) J.-P. Barrat, *Thèse*, Paris, 1959.
(10) E. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, Mc Graw Hill Book Company, p. 149.

(*Laboratoire des Recherches physiques, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination de la relaxation de vibration de l'azote par la méthode du renversement des raies* D *du sodium* (1). Note (*) de MM. **Henri Guénoche, Michel Alombert** et **Bernard Forestier**, transmise par M. Henri Villat.

1. La méthode dite du renversement des raies, introduite par Féry (2) pour mesurer les températures de flamme, a été utilisée en tube à choc pour étudier la relaxation de vibration d'un gaz diatomique en écoulement derrière l'onde de choc primaire [(3), (4), (5)]. La température T_R mesurée, qui est la température d'excitation de l'état électronique correspondant à la raie spectrale observée du sodium ou du chrome introduits dans le gaz à l'état de Cl Na, INa ou de Co $(Cr)_6$, a été assimilée à la température

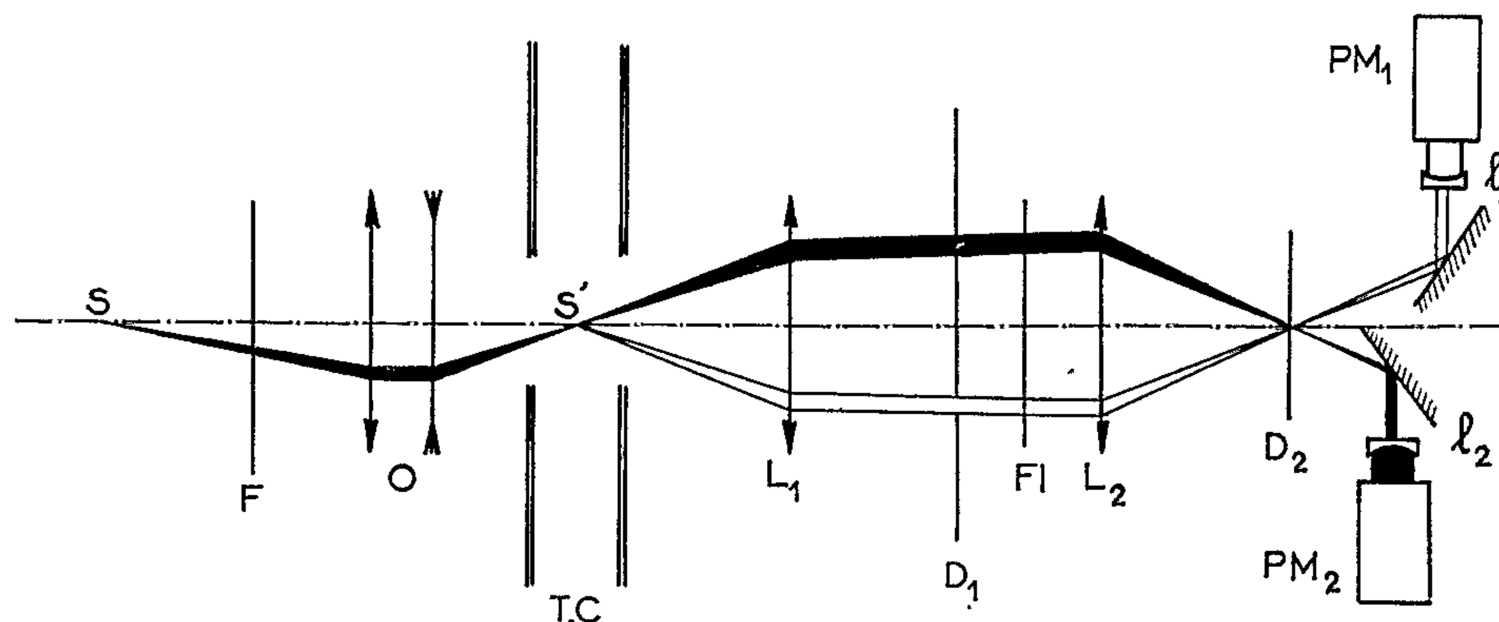


Fig. 1. — Schéma du montage.

de vibration T_V du gaz, parce que les temps de relaxation de vibration déterminés à l'aide de cette méthode sont du même ordre de grandeur que ceux qui sont calculés théoriquement [(6), (7)].

Étant donné que le fait d'identifier T_R à T_V n'a pu être interprété et que les résultats expérimentaux ont généralement été obtenus à basse pression, la pression initiale p_1 dans le tube étant de l'ordre de 10 torr, nous avons entrepris :

— d'abord de mesurer, par la méthode du renversement des raies D du sodium, l'évolution de la température dans de l'azote à des pressions initiales p_1 plus élevées (entre 30 et 100 torr), afin de vérifier si les temps de relaxation ainsi obtenus conservaient des valeurs du même ordre;

— ensuite, de comparer l'évolution de T_R à celle de T_V déduite de mesures de masse volumique ρ, faites par interférométrie dans de l'azote pur.

L'interféromètre utilisé est un interféromètre Mach Zehnder.

Le déplacement des franges d'interférence a été enregistré avec une caméra à tambour tournant, la vitesse de déplacement du film étant de 0,15 mm/μs.

Le montage de renversement adopté est schématisé figure 1. Pour le réaliser, il a été tenu compte des remarques formulées par Barret ([8]) et par Gaydon ([9]). L'angle solide des faisceaux est déterminé par le diaphragme D_2 et l'une des fentes du diaphragme D_1. Les lentilles cylindriques l_1 et l_2 permettent d'éclairer une surface importante de la photocathode des photomultiplicateurs, condition nécessaire pour obtenir, de la part de ceux-ci, une réponse dynamique qui soit à peu près la même.

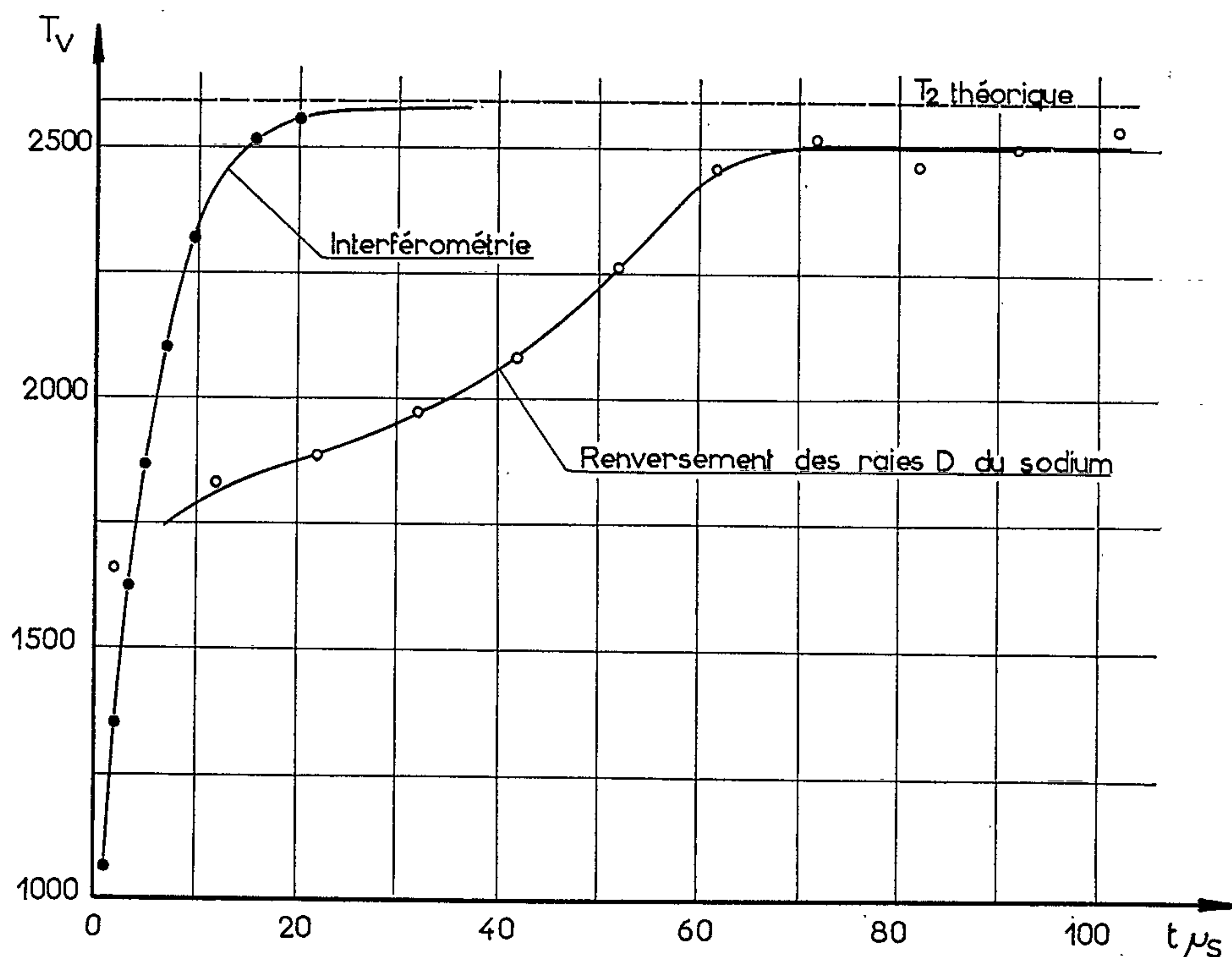


Fig. 2. — Évolution de la température de vibration derrière un choc (M_{oc} = 6,78, p_1 = 3 cm de mercure, T_1 = 291°K).

L'étude a été faite dans un tube à choc dont la chambre basse pression, de 4,80 m de longueur, a une section droite, normale à l'axe de symétrie, de 4,2×4,2 cm². Le gaz moteur utilisé était soit de l'hydrogène, soit des mélanges hydrogène-azote, afin de réduire l'intensité du choc sans modifier la pression motrice et la préparation de la membrane. La température et la masse volumique étaient relevées à 3,5 m de celle-ci.

2. Les résultats obtenus montrent que :

— les températures d'équilibres mesurées sont en bon accord avec les températures calculées (en négligeant la dissociation du Cl Na), la limite supérieure de l'erreur commise étant de 5 %;

— la durée, t_e, nécessaire pour atteindre l'équilibre, comptée depuis le passage du choc au point d'observation, est toujours comprise entre 50 et 70 μs, quelles que soient la température à l'équilibre ($1950 < T_2 < 2580°K$) et la pression à l'équilibre ($1,5 < p_2 < 7$ atm). La figure 2 présente un exemple de l'évolution, en fonction du temps, de la température T_R;

— la présence du sel ne semble pas modifier l'évolution du gaz entre sa sortie du front de choc et la région d'équilibre, comme le montre le tableau suivant où a été portée la durée nécessaire pour que $\rho = 0,975\ \rho_2$, ρ_2 étant la masse volumique à l'équilibre,

M_{0c}	5,75	5,79*	5,98	6,01*	6,14*	6,18
	6,19	6,51*	6,62	6,77*	6,77	6,85*
$t_{0,975}$ μs	30	39	26	31	18	25
	17	23	13	14	10	12

(*) En présence de ClNa.

— t_{e_i}, déterminée par interférométrie, est très inférieure à la durée t_{e_R} mesurée par la méthode du renversement des raies. Pour un choc de Mach supérieur à 6,5, $t_{e_i}/t_e < 0,5$.

3. Sur la figure 2, sont comparées pour les mêmes conditions expérimentales : $p_1 = 30$ torr, $M_{0c} = 6,78$, les évolutions, en fonction du temps (l'origine est l'instant où le choc passe au point d'observation) :

— de T_V, déduite des mesures de ρ : par la méthode donnée par Johannesen [10], on calcule en effet, en fonction d'un paramètre m, les grandeurs caractéristiques de l'écoulement dans la zone de relaxation, et en particulier ρ et T_V. On peut déduire des interférogrammes l'évolution de ρ en fonction du temps, donc déterminer la relation $m = m(t)$, et, par conséquent, calculer l'évolution des différentes grandeurs caractéristiques en fonction du temps;

— de T_R, obtenue par la méthode de renversement des raies.

On constate que T_R et T_V suivent des évolutions très différentes.

4. Il semble donc que la température mesurée par la méthode du renversement des raies dans un gaz excité thermiquement par un choc n'est pas sa température de vibration. La durée nécessaire pour atteindre la température d'équilibre doit représenter la durée exigée par le sodium pour se mettre en équilibre avec l'azote, le sodium s'excitant électroniquement par choc avec toutes les molécules, quel que soit le niveau de leur énergie de vibration.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Étude effectuée dans le cadre d'un contrat passé entre la Direction des Recherches et Moyens d'essais et l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille.

(2) CH. FÉRY, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 909.
(3) A. G. GAYDON et I. R. HURLE, *Heigh Symposium on Combustion*, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1962.
(4) W. H. MAK, U. T. I. A. Techn. Note 66, 1963.
(5) T. A. HOLBECHE et D. A. SPENCE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 279, 1964, p. 111.
(6) L. LANDAU et E. TELLER, *Phys. Z. Sowjet*, 10, 1936, p. 34.
(7) K. F. HERZFELD et F. A. LITOVITZ, *Absorption and dispersion of ultrasonic waves*, Academic Press, New York, 1959.
(8) P. BARRET, *La mesure des températures de flamme*, P. S. T., n° 33, 1950.
(9) A. G. GAYDON et I. R. HURLE, *The shock tube in high-temperature chemical physics*, Chapman et Hall, Londres, 1963.
(10) N. H. JOHANNESEN, *J. Fluid Mech.*, 10, 1961, p. 25.

(Institut de Mécanique des Fluides,
1, rue Honnorat, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Rotativité et dispersion rotatoire magnétique de l'aniline et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Jean Grange**, **Christian Thirion** et **Dominique Larcher**, transmise par M. René de Mallemann.

L'étude de la réfractivité des amines aromatiques ayant mis en évidence l'intérêt de ces composés, en raison de leur structure, nous avons été amenés à étudier leur rotativité et leur dispersion rotatoire magnétique.

Nous avons utilisé un montage classique déjà décrit [1]. Les rotations ont été mesurées, grâce à un analyseur à pénombre de Lippich, pour les radiations jaune, verte et indigo du mercure.

La détermination des densités a été effectuée plusieurs fois par la méthode du pycnomètre, celle des indices de réfraction à l'aide d'un réfractomètre réalisé par F. Suhner [2].

Les données expérimentales nous ont permis de calculer, pour chacune des trois longueurs d'onde : 578, 546 et 436 mμ :

a. Les constantes de Verdet Λ et par suite les constantes de Verdet molaires $\Lambda_M = \Lambda . M/d$ (M, masse molaire; *d*, densité), d'où l'on peut tirer les rapports de dispersion : $\Lambda_{546}/\Lambda_{578}$ et $\Lambda_{436}/\Lambda_{578}$.

b. La rotativité molaire $\Omega_M = \Lambda_M[9n/(n^2+2)^2]$ (*n*, indice de réfraction).

Nous avons vérifié que nos résultats relatifs à la radiation jaune du mercure sont en parfait accord avec ceux de Perkin [3], les mesures de ce dernier ayant été rapportées à 578 mμ [4].

Les rapports de dispersion sont exceptionnellement grands, surtout ceux relatifs à la raie indigo (436 mμ). Pour la majorité des liquides organiques, ces rapports sont compris, pour $\Lambda_{546}/\Lambda_{578}$, entre 1,11 et 1,14 et pour $\Lambda_{436}/\Lambda_{578}$, entre 1,80 et 1,95.

Les fortes dispersions présentées par les composés étudiés ici s'expliquent par la proximité de bandes d'absorption dans le violet (pour la N-éthylaniline, notamment, nous n'avons pu effectuer de mesure précise de rotation dans l'indigo). La présence de ces bandes a été vérifiée en traçant, à l'aide d'un spectrophotomètre, les courbes de transmission de ces liquides.

Il serait très intéressant de poursuivre l'étude de la dispersion rotatoire magnétique de ces amines, comme de bien d'autres composés, dans un domaine beaucoup plus étendu de longueurs d'onde. C'est pourquoi l'un de nous met actuellement au point un magnétopolarimètre photoélectrique qui permettra d'étendre les recherches au-delà du spectre visible.

	λ (mμ).	$d_{0/4}$ (10^{-3} kg/m³).	n à 0°C.	Λ (rd/T.m).	Λ_M (μrd.m²/T).	Ω_M (μrd.m²/T).	Dispersions 546/578.	Dispersions 436/578.
Aniline	578	1,0395	1,5970	12,92	1 157	803	1,16	2,18
	546	–	1,6023	14,92	1 337	924	–	–
	436	–	1,6191	28,22	2 528	1 725	–	–
N-méthylaniline	578	1,0022	1,5835	13,29	1 420	996	1,17	2,29
	546	–	1,5896	15,51	1 658	1 158	–	–
	436	–	1,6065	30,54	3 265	2 250	–	–
N-éthylaniline	578	0,9777	1,5612	11,99	1 486	1 060	1,16	–
	546	–	1,5654	13,90	1 723	1 225	–	–
	436	–	1,5775	–	–	–	–	–
N, N-diméthylaniline	578	0,9712	1,5734	13,45	1 679	1 187	1,17	2,36
	546	–	1,5783	15,72	1 961	1 381	–	–
	436	–	1,5955	31,82	3 970	2 757	–	–
N, N-diéthylaniline	578	0,9488	1,5530	11,76	1 804	1 295	1,27	2,33
	546	–	1,5557	14,93	2 289	1 641	–	–
	436	–	1,5715	27,36	4 197	2 971	–	–
Orthotoluidine	578	1,0154	1,5852	11,84	1 249	876	1,16	2,16
	546	–	1,5894	13,67	1 443	1 007	–	–
	436	–	1,6052	25,61	2 703	1 864	–	–
Métatoluidine	578	1,0053	1,5832	10,83	1 154	810	1,16	1,96
	546	–	1,5875	12,61	1 344	940	–	–
	436	–	1,6029	21,29	2 270	1 568	–	–
Benzilamine $C_6H_5-CH_2-NH_2$	578	1,0008	1,5585	9,24	990	708	1,14	2,00
	546	–	1,5618	10,54	1 129	806	–	–
	436	–	1,5741	18,47	1 978	1 397	–	–

Remarques. — 1. Nous avons joint, dans le tableau, les résultats obtenus sur la benzylamine, bien que ce composé ne soit ni un dérivé de l'aniline, ni une amine aromatique. Les dispersions sont cependant élevées, en raison sans doute de la position du groupe NH_2 par rapport au noyau benzénique.

2. La différence entre les rotativités de l'orthotoluidine et de la métatoluidine est notable; c'est un exemple particulièrement net de l'influence de la structure sur la rotation magnétique.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) A. MALEVERGNE, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1952; G. DUPONT, *Ibid.*, Nancy, 1964.

(2) G. GUERBERT, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1964.

(3) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 69, 1896, p. 1025.

(4) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Tables de constantes et données numériques. 3. Effet Faraday et effet Kerr*, Hermann et Cie, Paris, 1951.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de* V_3S_4 *et de quelques sulfures ternaires isotypes*. Note (*) de M. **Maurice Chevreton** et Mlle **Arlette Sapet**, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfure V_3S_4, monoclinique, à structure lacunaire ordonnée, est isotype de Cr_3S_4 comme de V_3Se_4 et de V_3Te_4. La même structure, dérivée du type NiAs, se retrouve dans les composés nouveaux MV_2S_4 (M = Fe, Co, Ni) et $TiCr_2S_4$.

Les sulfures V_3S_4, FeV_2S_4, CoV_2S_4, NiV_2S_4 et $TiCr_2S_4$ sont préparés, comme V_5S_8 (1), par chauffage des éléments à 800°C en tubes de silice scellés, protégés de l'attaque chimique par un mince film de carbone. Pour les quatre premiers composés, on obtient des produits homogènes à l'issue d'un traitement thermique de 2 jours, suivi d'un refroidissement lent (12,5°/h). La formation de $TiCr_2S_4$ nécessite deux traitements thermiques avec broyage intermédiaire.

TABLEAU I.

Iobs.	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ cal.	h k l I	h k l C	h k l B 8
f	1835 ± 9	1838	002	$20\bar{2}$	00.1
tf-	2117 ± 10	2122	$10\bar{1}$	001	
m	2257 ± 10	2250	101	$20\bar{1}$	
f	5663 ± 15	5671	$10\bar{3}$	$20\bar{3}$	
m	5966 ± 16	5964	011	$11\bar{1}$	
tf-	6053 ± 16	6054	103	$40\bar{3}$	
m	6912 ± 17	6908	200	200	10.0
m	7229 ± 17	7231	110	110	
m	8500 ± 18	8490	$20\bar{2}$	002	
F	8946 ± 19	8941	$11\bar{2}$	$11\bar{2}$	
f	9002 ± 19	9002	202	$40\bar{2}$	10.1
f	9191 ± 19	9197	112	$31\bar{2}$	
m	9642 ± 20	9640	013	$31\bar{3}$	
tf-	12760 ± 22	12744	$21\bar{1}$	111	
m	12996 ± 22	12999	211	$31\bar{1}$	
tf	13524 ± 23	13534	105	$60\bar{5}$	
m	13749 ± 23	13748	$20\bar{4}$	$20\bar{4}$	
m	14331 ± 23	14327	$11\bar{4}$	$31\bar{4}$	10.2
m	14770 ± 23	14772	204	$60\bar{4}$	
m	14848 ± 23	14839	114	$51\bar{4}$	
m	16185 ± 25	16164	$21\bar{3}$	$11\bar{3}$	
		16194	301	$40\bar{1}$	
tf-	16924 ± 25	16931	213	$51\bar{3}$	
m	19118 ± 26	19103	$30\bar{3}$	003	
F+	21062 ± 27	21047	310	310	11.0
F	22015 ± 27	22016	020	020	
tf-	22686 ± 55	22682	$20\bar{6}$	$40\bar{6}$	10.3
tf-	23363 ± 55	23389	$11\bar{6}$	$51\bar{6}$	
tf	23809 ± 55	23795	$10\bar{7}$	$60\bar{7}$	
		23854	022	$22\bar{2}$	11.1
tf	24143 ± 56	24138	$12\bar{1}$	021	
tf	24249 ± 56	24218	206	$80\bar{6}$	10.3
		24266	121	$22\bar{1}$	
tf-	24519 ± 57	24539	215	$71\bar{5}$	
tf-	26015 ± 57	26071	$30\bar{5}$	$20\bar{5}$	
tf-	27657 ± 59	27631	$31\bar{4}$	$11\bar{4}$	11.2
		27632	400	400	20.0
		27687	$12\bar{3}$	$22\bar{3}$	
tf-	27985 ± 59	27990	305	$80\bar{5}$	
		28019	017	$71\bar{7}$	
tf	28882 ± 59	28924	220	220	20.0
tf	29369 ± 59	29368	024	$42\bar{4}$	11.2
tf	29938 ± 61	29982	402	$60\bar{2}$	
tf	30510 ± 61	30506	$22\bar{2}$	022	20.1
f	31005 ± 61	31018	222	$42\bar{2}$	
tf-	33304 ± 63	33340	$41\bar{1}$	311	
f	33828 ± 63	33851	411	$51\bar{1}$	
tf-	33922 ± 63	33960	$40\bar{4}$	004	
f	35738 ± 63	35764	$22\bar{4}$	$22\bar{4}$	20.2
tf-	35976 ± 63	36007	404	$80\bar{4}$	
tf	36447 ± 63	36437	$31\bar{6}$	$31\bar{6}$	11.3
f	36756 ± 63	36715	$30\bar{7}$	$40\bar{7}$	
		36788	224	$62\bar{4}$	20.2
tf	38186 ± 63	38210	321	$42\bar{1}$	
f	41127 ± 64	41119	$32\bar{3}$	023	
tf	42645 ± 64	42639	$40\bar{6}$	$20\bar{6}$	20.3
tf	43292 ± 65	43315	$50\bar{1}$	401	
tf	43895 ± 65	43954	501	$60\bar{1}$	
tf	44702 ± 65	44698	$22\bar{6}$	$42\bar{6}$	20.3
tf	45843 ± 65	45811	$12\bar{7}$	$62\bar{7}$	

Diagramme de V_3S_4. Chambre de Guinier. $\lambda(CuK\alpha_1) = 1,54051$ Å. Intensités : F, forte; m, moyenne; f, faible; t, très.

Forme quadratique rapportée à la maille I :

$$10^5 \sin^2\theta = 1727\, h^2 + 5\,504\, k^2 + 459,5\, l^2 + 64,0\, hl.$$

Les études aux rayons X sont conduites dans les mêmes conditions que celles de V_5S_8, à l'aide d'une chambre de Guinier et avec la radiation $CuK\alpha_1$. Dans chaque cas, comme pour les séléniures, M_3Se_4, de chrome [2], de vanadium ou de titane [3], on identifie les raies dues à la déformation monoclinique d'une pseudo-maille B 8 (de paramètres a' et c') et les raies de surstructure provenant de la distribution des lacunes de métal aux nœuds d'un réseau monoclinique centré.

V_3S_4. — Le tableau I identifie les raies de V_3S_4 observées. Les indices trouvés limitent les groupes d'espace possibles à C 2 (C_2^3), Cm (C_s^3) et C $2/m$ (C_{2h}^3). Nous faisons ici encore l'hypothèse d'une structure centrosymétrique que nous confirmerons par un affinement des positions atomiques. Comme pour les composés isotypes déjà étudiés, nous conservons la description à l'aide d'une maille non conventionnelle, monoclinique centrée, quasi orthohexagonale, qui montre bien [[2], [1]], la filiation à partir du type NiAs. Le tableau II contient les paramètres et le volume des mailles I (centrée), C (conventionnelle) et A.

TABLEAU II.

	Maille I.					Maille C ($b_1 = b$; $c_1 = c$).		Maille A ($a_2 = a$; $b_2 = b$; $c_2 = a_1$)
Composés.	$a(\sim a'\sqrt{3})$ (Å).	$b(\sim a')$ (Å).	$c \sim 2c'$) (Å).	β.	V (Å³).	a_1 (Å).	β_1.	β_2.
V_3S_4	5,86	3,28	11,37	92° 3′	219	12,61	152° 17′	115° 39′
FeV_2S_4	5,87	3,30	11,33	91 57	219	12,58	152 12	115 51
CoV_2S_4	5,83	3,28	10,96	92 15	210	12,21	151 29	116 16
NiV_2S_4	5,83	3,27	11,06	92 13	211	12,31	151 43	116 4
Cr_3S_4 [5]	5,96	3,43	11,24	91 44	229	12,56	151 43	116 33
$TiCr_2S_4$	5,95	3,41	11,34	91 20	230	12,68	152 1	116 39
$NiCr_2S_4$ [5]	5,94	3,42	11,14	91 18	226	12,51	151 39	117 3
$NiCr_2S_4$ [12]	5,88	3,40	11,07	91 17	221	12,41	151 45	116 58

Paramètres et volume de maille des sulfures isotypes M_3S_4 et MM'_2S_4. Maille I$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$; C$(\vec{a}_1 = \vec{a} + \vec{c}; \vec{b}_1 = -\vec{b}; \vec{c}_1 = -\vec{c})$; A$(\vec{a}_2 = -\vec{a}; \vec{b}_2 = -\vec{b}; \vec{c}_2 (= \vec{a}_1) = \vec{a} + \vec{c})$. Les paramètres du produit de composition exacte Cr_3S_4 sont calculés par extrapolation à partir des données de Jellinek [5].

Le tableau III indique les coordonnées atomiques approchées dans la description I : le composé V_3S_4 est isotype, en particulier, de Cr_3S_4 [5] et de Cr_3Se_4 [2], comme de V_3Se_4 [3] et de V_3Te_4 [6]. Il caractérise une phase étendue à un large domaine homogène dont l'étude est en cours [7]. Il fait partie de la « phase β » selon Biltz et Köcher [8] et Hoschek et Klemm [9].

Sulfures ternaires isotypes MM'_2S_4. — FeV_2S_4, CoV_2S_4, NiV_2S_4 et $TiCr_2S_4$ constituent des composés nouveaux. L'étroite analogie des diagrammes avec celui de V_3S_4 permet, abstraction faite de la différence de nature

des cations M et M', d'établir l'isotypie de tous ces composés avec V_3S_4 comme avec $NiCr_2S_4$ ([5]) et les nombreux séléniures et tellurures ternaires MM'_2X_4 déjà étudiés [([4]), ([10]), ([11])]. Les mailles monocliniques des sulfures isotypes sont décrites dans le tableau II que nous avons complété avec les paramètres de Cr_3S_4 ([5]) et de $NiCr_2S_4$ [([5]), ([12])].

TABLEAU III.

□ en (2 *a*)	o, o, o	
V_I en (2 *c*)	o, o, $\frac{1}{2}$	
V_{II} en (4 *i*)	$\pm(x, o, z)$	$x \sim o$; $z \sim \frac{1}{4}$
S_I en (4 *i*)	$\pm(x, o, z)$	$x \sim \frac{1}{3}$; $z \sim \frac{7}{8}$
S_{II} en (4 *i*)	$\pm(x, o, z)$	$x \sim \frac{1}{3}$; $z \sim \frac{3}{8}$

Coordonnées atomiques approchées de V_3S_4 ; groupe $I\,2/m\,(C_{2h}^3)$.

Malgré des traitements thermiques variés comportant des trempes à partir de 800°C, la méthode utilisée ne nous a pas permis d'obtenir les composés MV_2S_4 avec M = Ti, Cr, Mn et MCr_2S_4 avec M = V, Mn.

Chez les composés ternaires préparés, la simple comparaison des paramètres et des volumes de maille (tableau II) ne permet pas de préjuger d'un ordre éventuel des différents cations. Par contre, un ordre des cations a déjà été mis en évidence par diffraction neutronique dans $NiCr_2S_4$ et $NiCr_2Se_4$ ([13]) dont les études se poursuivent [([12]), ([11])].

La diffraction des neutrons ([14]), en particulier, doit nous permettre, non seulement de préciser la distribution des cations dans les sulfures ternaires, mais encore de décrire les ordres magnétiques éventuels.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) Mme S. BRUNIE et M. CHEVRETON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5847.
([2]) M. CHEVRETON et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.
([3]) M. CHEVRETON et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.
([4]) M. CHEVRETON, *Thèse*, Lyon, 1964.
([5]) F. JELLINEK, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.
([6]) F. GRØNVOLD, O. HAGBERG et H. HARALDSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.
([7]) Mlle A. SAPET, *Thèse de 3e cycle* (en préparation).
([8]) W. BILTZ et A. KOCHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 324.
([9]) E. HOSCHEK et W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 49.
([10]) M. CHEVRETON, *Acta Cryst.*, 16, 1963, part 13 (suppl.), p. A 22.
([11]) M. CHEVRETON et G. BERODIAS (sous presse).
([12]) Mlle B. ANDRON (cité par E. F. BERTAUT, *Colloque de l'Association française de Cristallographie*, Rennes, 1-3 avril 1965; à paraître au *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*).
([13]) M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD et E. F. BERTAUT, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 443.
([14]) Les études de diffraction neutronique seront conduites en collaboration avec le Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.

(*Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Croissance épitaxique de couches minces semi-conductrices par évaporation-diffusion en régime isotherme.* Note (*) de
MM. **Gérard Cohen-Solal**, **Yves Marfaing**, **Francis Bailly** et **Michel Rodot**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On présente un nouveau procédé permettant d'obtenir, en régime isotherme, des couches minces monocristallines de composés tels que HgTe, GeTe, GaSb, etc. On donne les caractéristiques des couches en fonction des paramètres de la préparation.

Il est de pratique courante de préparer une couche mince en transportant la matière à déposer, dans un gradient de température, entre une source et un substrat placés à courte distance l'un de l'autre (méthode du « sandwich »).

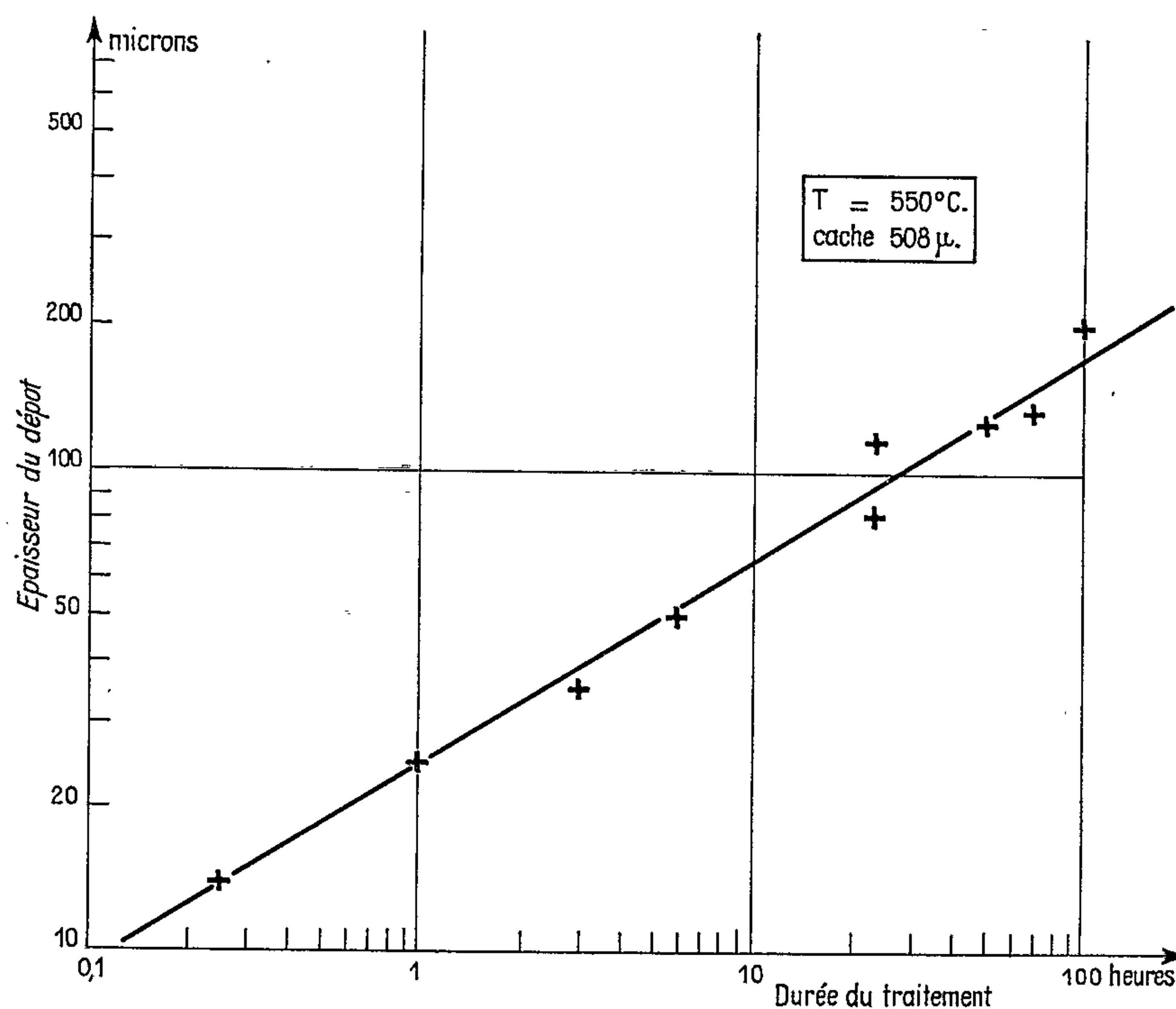


Fig. 1.

Nous montrons dans la présente Note qu'un transport de matière peut être obtenu, avec la même géométrie, en *régime isotherme*. A l'origine de ce transport se trouve la différence de potentiel chimique d'un élément donné, dans deux solides différents. Si, par exemple, deux solides différents sont accolés et chauffés ensemble, on observe souvent une interdiffusion conduisant à la formation d'un seul cristal comprenant une zone de

composition intermédiaire. Cette expérience a été effectuée fréquemment pour des couples de métaux, et trois d'entre nous l'ont reprise dans le cas des semi-conducteurs HgTe et CdTe, qui forment une gamme continue de solutions solides [1]. Le cas que nous traitons ici ne diffère du précédent que par l'espacement, de l'ordre de 1 mm, qui est imposé aux deux échantillons.

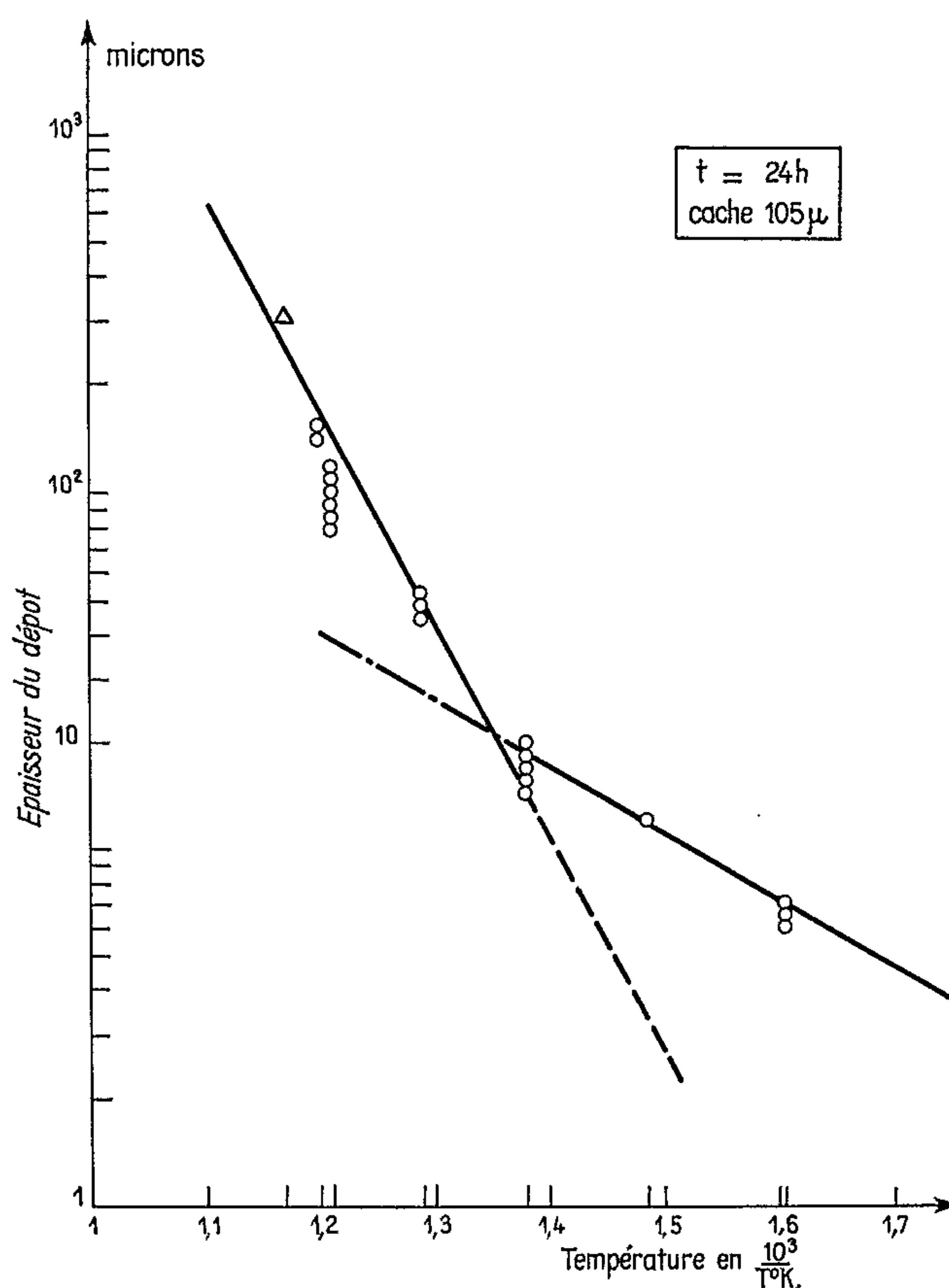


Fig. 2.

Le phénomène de transport consiste alors en une évaporation de matière de la source au substrat, couplée à une diffusion dans le substrat des atomes transférés. Dans le cas particulier principalement étudié, la source est constituée par le composé HgTe, le substrat par le composé CdTe. A la diffusion dans le substrat des atomes transférés est associée une diffusion des éléments formant le substrat dans la couche de matière déposée. En raison de ce mécanisme d'interdiffusion, le dépôt est formé d'une solution solide $Hg_{1-x}Cd_xTe$ de composition variable avec la profondeur. Lorsqu'on opère à haute température, la vitesse d'évaporation est accrue dans de plus grandes proportions que la vitesse de diffusion, et les couches superficielles du dépôt sont de même composition que la source, ce qui implique dans ce cas l'intervention d'un mécanisme d'autodiffusion. Une analyse détaillée de ces mécanismes sera publiée ultérieurement.

La mise en œuvre de cette méthode de transport est assurée de la façon suivante.

Les échantillons constituant la source et le substrat sont maintenus à une très courte distance l'un de l'autre au moyen de cales en silice, et placés dans un creuset de graphite. Ce creuset est introduit à l'intérieur d'un tube de silice où l'on fait le vide, puis qu'on scelle après plusieurs

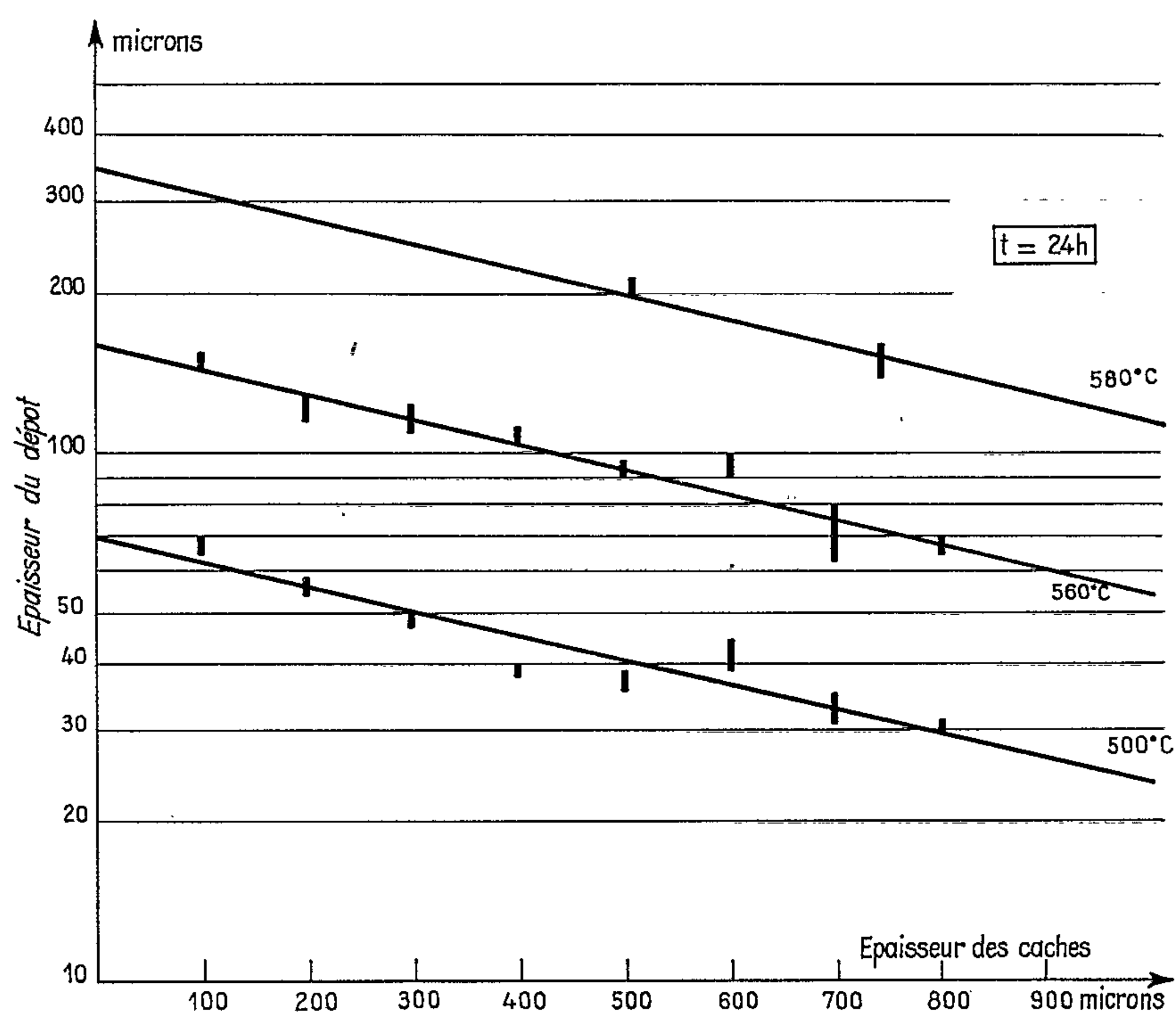


Fig. 3.

rinçages à l'argon. La pression résiduelle à la température ambiante est estimée à 10^{-3} torr. Le tube est enfin placé dans une zone de température parfaitement homogène d'un four à résistance.

L'épaisseur du dépôt formé est fonction de trois paramètres principaux : la température, la durée du traitement et l'épaisseur des cales fixant la distance entre source et substrat. Les figures 1, 2 et 3 représentent ces variations pour le couple HgTe-CdTe. La loi de variation en fonction de la durée est très proche d'une loi en $\sqrt{t}$, caractéristique des phénomènes de diffusion; la variation avec la température met en évidence deux énergies d'activation, correspondant à deux mécanismes de diffusion distincts; ces énergies sont en accord à 10 % près avec celles qui ont été déduites des expériences d'interdiffusion [1].

La qualité cristalline des couches ainsi obtenues a fait l'objet d'une étude antérieure [2], où l'on a montré en particulier qu'il s'agissait de

couches monocristallines. Ceci est confirmé, par exemple, par l'examen de la figure 4, où est présentée une coupe du substrat (CdTe) et de la couche déposée sur lui ($Hg_{1-x}Cd_xTe$) montrant la continuation, dans la couche, d'une macle du substrat. D'autre part, la mobilité électronique moyenne dans la couche déposée est très élevée et du même ordre de grandeur que dans les monocristaux d'alliages $Hg_{1-x}Cd_xTe$.

Nous avons vérifié que ce procédé pouvait être appliqué à d'autres couples, et obtenu des couches monocristallines de HgTe sur GeTe et PbTe, de GaSb sur InAs, de GeTe sur PbTe et CdTe. Il est cependant évident

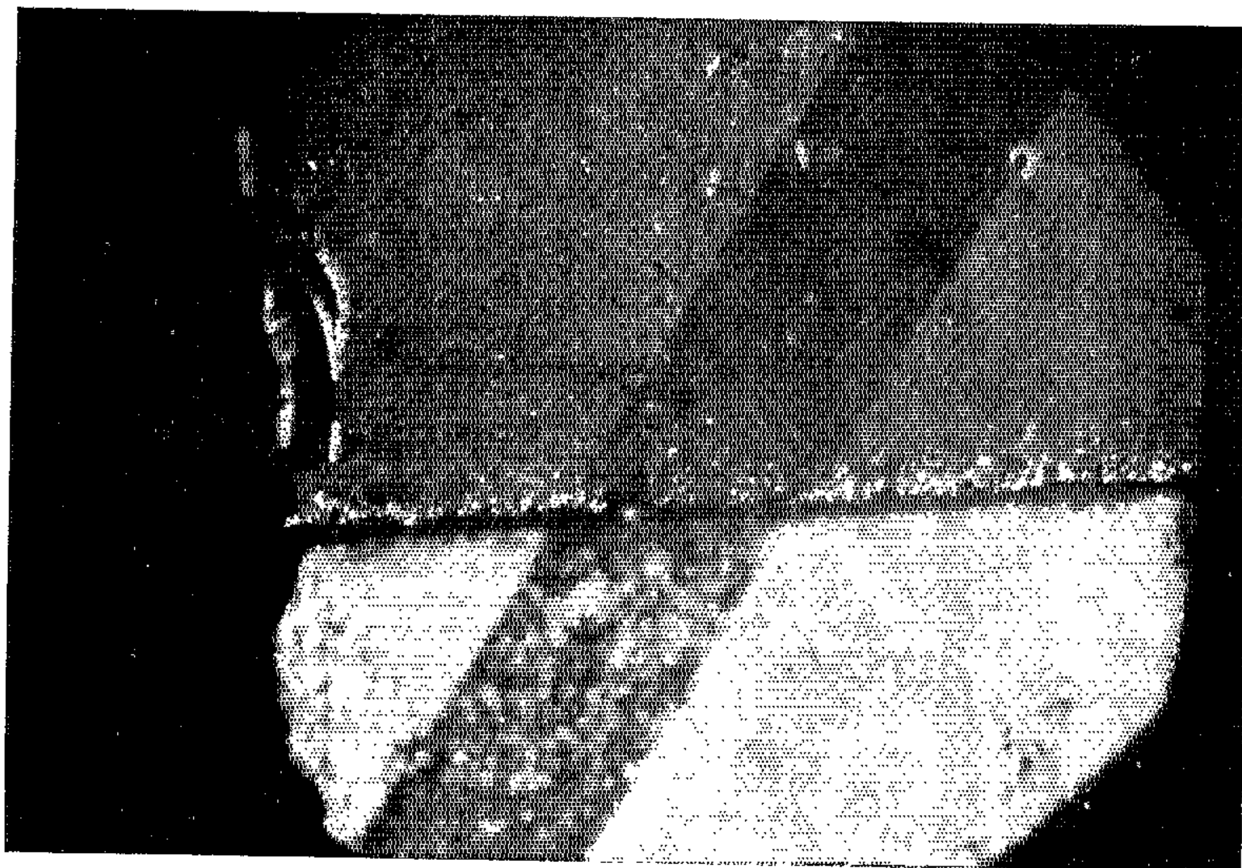


Fig. 4.

que sa réussite nécessite des valeurs convenables des propriétés des deux matériaux (énergies de sublimation respectives, coefficients de diffusion en particulier).

Outre les applications auxquelles elle peut conduire, nous pensons que cette méthode peut faciliter l'étude des phénomènes d'épitaxie, en raison de la disposition isotherme utilisée. Il est remarquable d'ailleurs de constater que, dès les premières expériences dont nous avons rendu compte, on a obtenu une croissance épitaxique dans un large intervalle de température (400-580°C pour HgTe-CdTe) et pour des matériaux de paramètres de réseau fortement dissemblables (7 % pour le couple GeTe-CdTe).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) F. Bailly, G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 103.
(2) G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4190.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Solutions solides dans les systèmes* CdS-CdTe *et* HgSe-CdSe. Note (*) de M. **Eugen Cruceanu** et Mme **Didona Niculescu**, présentée par M. Maurice Ponte.

Étude des domaines de formation des cristaux mixtes dans les systèmes CdS-CdTe et HgSe-CdSe.

On montre que dans le système HgSe-CdSe la solubilité d'un composant dans l'autre est remarquable, pendant que dans le système CdS-CdTe, il y a un large domaine d'immiscibilité.

Les causes de cette différence sont discutées.

Introduction. — L'intérêt remarquable accordé aux cristaux désordonnés correspond à une base scientifique et à des applications importantes à des dispositifs électroniques : générateurs de Hall, photodiodes, lasers. Les études précédentes, consacrées aux solutions solides Ge-Si, Se-Te ou aux divers systèmes de composés $A^{III}B^{V}$, ont été publiées et indiquent les conditions de formation des cristaux mixtes et la variation de leurs propriétés en fonction de la composition, pour des systèmes plus ou moins différents quant à la structure et aux propriétés électriques.

Dans ce travail, on présente les résultats obtenus dans la direction de la détermination des domaines de solubilité en systèmes non ou peu étudiés jusqu'à présent, formés de composants du même type mais caractérisés, en conditions ordinaires, par des structures cristallines différentes. Ainsi, dans le système CdS-CdTe, le sulfure de cadmium, quoiqu'il fût dimorphe, quand il s'obtient par la synthèse des éléments constitutifs à température élevée, cristallise dans le système hexagonal, ayant une structure de type würtzite. Pour le tellurure de cadmium — le deuxième composant du système — la structure ordinaire est cubique, du type blende, bien que dans des conditions spéciales de cristallisation (couches minces déposées sur des supports chauffés) fût observée de même la formation de la phase hexagonale du type würtzitique (1). Dans le deuxième système étudié (HgSe-CdSe), pendant que HgSe cristallise toujours dans une structure cubique de type blende (2), la synthèse de CdSe à partir des éléments composants conduit à la formation de la phase hexagonale du composé [(3), (4)].

A propos de cette formation, bien intéressants sont les résultats obtenus dans le travail (5) apparu récemment, consacré à la formation des cristaux mixtes dans le système HgSe-CdSe, dans lequel a été observée la présence d'une structure cubique dans tout le domaine des compositions avec une constante de réseau qui varie de façon monotone de l'un à l'autre composant.

L'obtention des composés et des alliages. — La synthèse des composés a été effectuée en ampoules de quartz scellées sous vide, qui contenaient les composants de haute pureté (on a utilisé des éléments de pureté supérieure à 99,999 %) en quantités stœchiométriques.

Pour prévenir les explosions dans la synthèse du sulfure et séléniure de cadmium, observées par divers auteurs ([6]) ont été utilisées des petites feuilles de cadmium d'une épaisseur d'environ 0,05 mm, ainsi qu'un régime thermique qui assurait le maintien des ampoules avec Cd-S et Cd-Se à température de 600-750°C pendant 5 h. Ainsi la diffusion de soufre et de sélénium par les couches de CdS et CdSe, formées à la surface du cadmium à températures inférieures est complète. Après cela, pour compléter la synthèse, la température a été élevée à 1100-1200°C.

La synthèse du HgSe a eu lieu avec vibration de l'ampoule à une fréquence de 100-2 000 Hz, la température étant élevée progressivement jusqu'à 780°C. Après la synthèse on n'a pas observé de mercure libre dans les ampoules. La synthèse du CdTe n'a pas posé de problèmes.

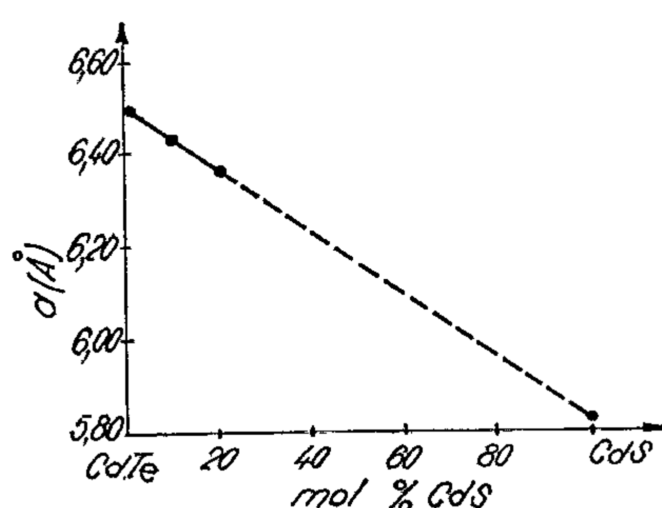


Fig. 1.

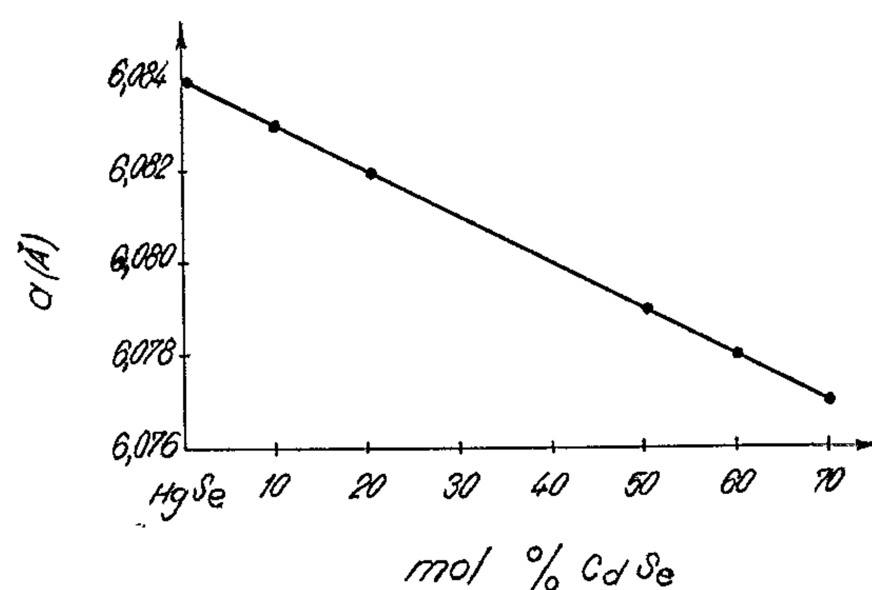


Fig. 3.

Fig. 1. — La variation du paramètre a de la phase cubique dans le système CdS-CdTe.

Fig. 3. — La variation du paramètre a de la phase cubique dans le système HgSe-CdSe.

Avec les composés ainsi obtenus, ont été préparés des alliages de composition désirée, qui, introduits en ampoules de quartz scellées sous vide, ont été soumis à un régime de recuit à 1080°C pendant cinq semaines pour le système CdS-CdTe, et à 760°C pendant une semaine pour le système HgSe-CdSe.

L'analyse chimique a montré que la différence entre la composition réelle des alliages et celle pesée initialement, a été dans tous les cas, inférieure à 0,5 % mol.

La détermination des domaines de solubilité. Le système CdS-CdTe. — Pour déterminer les domaines de solubilité, a été utilisée la méthode de diffraction des rayons X effectuée en chambre Debye-Scherrer de 114 mm de diamètre, avec une radiation filtrée CuK_{α}.

Le calcul des diagrammes de poudres a démontré que CdS synthétisé par nous a une structure du type würtzite caractérisée par les paramètres $a = 4{,}094$ Å et $c = 6{,}709$ Å et que CdTe a présenté une structure du type blende avec le paramètre $a = 6{,}492$ Å.

Le domaine de solubilité de CdS dans CdTe, avec les conditions du traitement thermique appliqué, s'étend jusqu'à 20-25 % mol CdS. Dans ce domaine les cristaux mixtes ont une structure du type blende et le paramètre varie linéairement avec la composition (*fig.* 1). Dans la figure 1, on observe que la couche de variation du paramètre du réseau pour différentes valeurs de la composition, extrapolée jusqu'à 100 % mol CdS, donne une valeur pour le paramètre du réseau du CdS, $a = 5{,}818$ Å qui concorde avec celle déterminée dans (7) pour la modification cubique du CdS.

La solubilité du CdTe dans CdS est un peu plus grande que 20 % mol de CdTe la variation des paramètres a et c dans ce domaine, caractérisé par une structure du type würzite est présentée dans la figure 2.

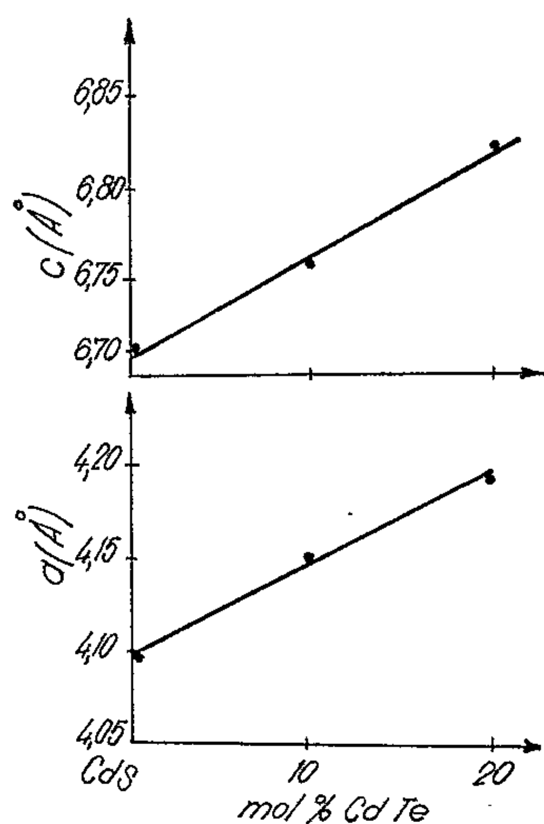


Fig. 2.

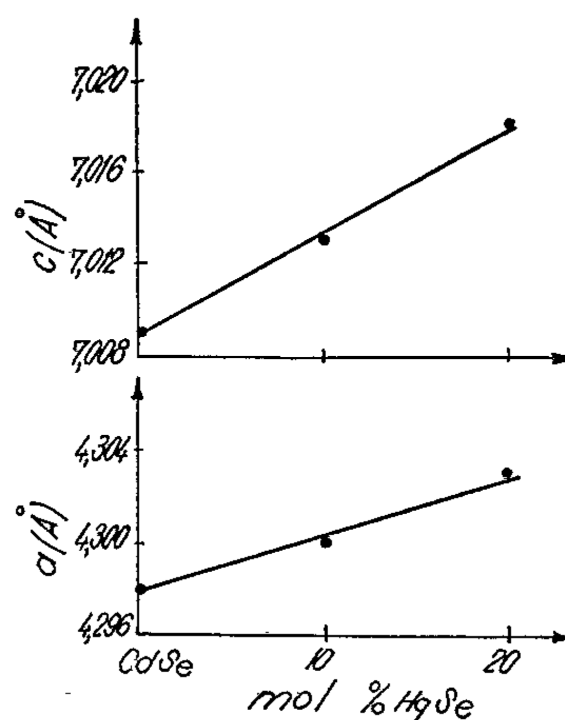


Fig. 4.

Fig. 2. — La variation des paramètres a et c de la phase wurtzitique dans le système CdS-CdTe.

Fig. 4. — La variation des paramètres a et c de la phase wurtzitique dans le système HgSe-CdSe.

Le système HgSe-CdSe. — Par suite de la synthèse effectuée, on a obtenu HgSe à structure cubique de la blende ($a = 6{,}084$ Å) et le CdSe à structure hexagonale de la würtzite ayant les paramètres $a = 4{,}298$ Å et $c = 7{,}009$ Å.

L'analyse aux rayons X des alliages préparés a démontré que CdSe se dissout dans HgSe dans un domaine étendu de compositions (au-dessus de 70 % mol CdSe) pour lequel le paramètre du réseau de la phase cubique qui se forme, varie suivant la loi de Végard (*fig.* 3).

Sur la base du composant CdSe on peut former de même une série de solutions solides à structure de la würtzite dont le domaine s'étend jusqu'à 20-25 % mol HgSe dans CdSe.

La variation des paramètres dans ce domaine est présentée dans la figure 4.

Discussions et conclusions. — Quoique les deux systèmes étudiés soient isovalents et soumis au même traitement thermique, consistant en un recuit à températures inférieures de 20°C au point de fusion du composant ayant la plus basse température de fusion, dans le système HgSe-CdSe les composants sont pratiquement solubles l'un dans l'autre, pendant que dans le système CdS-CdTe, même à la suite d'un traitement thermique qui a duré longtemps (cinq semaines) on a observé un large domaine d'immiscibilité qui s'étend approximativement entre 25 et 80 % mol CdS.

En rappelant qu'entre les composants du premier et du second système il y a une ressemblance accentuée tant du point de vue structural que de la liaison chimique, il en résulte que la différence observée dans ce travail relativement à la tendance de formation des cristaux mixtes, doit être cherchée dans la différence introduite par le facteur de dimension.

En effet, tandis que les éléments qui se substituent dans le système HgSe-CdSe ont exactement les mêmes rayons tétraédriques, dans le système CdS-CdTe on observe que les rayons tétraédriques du soufre et du tellure diffèrent de plus de 21 %, ce qui dépasse la différence existant dans le système InP-InSb, où n'a été constatée aucune solubilité ([8]).

Les résultats obtenus dans ce travail, ainsi que dans ceux qui ont été publiés dans ([9]), nous permettent d'en tirer la conclusion qu'un des plus importants facteurs qui influence les limites de miscibilité en divers systèmes, est le facteur de volume, qui détermine non seulement la vitesse de réalisation des conditions de l'équilibre, mais la possibilité même de l'obtention des cristaux mixtes en domaines de concentrations qui peuvent présenter un intérêt pratique.

Mme Olguta Ivanciu a effectué les analyses chimiques nécessaires à ce travail.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) S. A. Semiletov, *Trudi Inst. Kristallogr. A.N.S.S.S.R.*, 11, 1955, p. 121.
([2]) E. Cruceanu, D. Niculescu et A. Vancu, *Kristallografia* (Moscou), 9, 1964, p. 537.
([3]) A. S. Pasinkin et R. A. Saposnikov, *Kristallografia* (Moscou), 7, 1962, p. 623.
([4]) A. D. Stuckes et G. Farrell, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 477.
([5]) M. V. Kot et V. A. Msenski, *Izvestia A.N.S.S.S.R. Fiz.*, 28, 1964, p. 1069.
([6]) A. Reisman et M. Berkenblit, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 22.
([7]) Traill et Boyle, *Amer. Miner.*, 40, 1955, p. 555.
([8]) N. A. Goriunova et V. I. Sokolova, *Izv. Mold. Fil. A.N.S.S.S.R.*, 3, n° 69, 1960, p. 30.
([9]) E. Cruceanu, D. Niculescu, N. Nistor et Al. Aldea, *Rev. Roum. Phys.*, 9, 1964, p. 499.

(*Académie de la République Populaire Roumaine, Institut de Physique, Calea Victorei* 114, *Bucarest, Roumanie.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude expérimentale des ondes électromagnétiques planes qui se propagent dans une lame nématique hélicoïdale.* Note (*) de M. **Jean Billard**, présentée par M. Jean Laval.

En désaccord avec l'hypothèse d'Airy des vibrations lumineuses principales non orthogonales sont mises expérimentalement en évidence par l'étude, au microscope polarisant, de lames nématiques hélicoïdales obtenues dans une amorce de clivage. Les résultats sont qualitativement en accord avec les prévisions du calcul. Un désaccord numérique existe. Une analyse plus fine du phénomène paraît nécessaire.

Une analyse rigoureuse conduit à des résultats en contradiction avec l'hypothèse d'Airy [(1), (2), (3)] : les vibrations privilégiées qui se propagent dans un milieu anisotrope et actif ne sont pas orthogonales, leurs ellipticités diffèrent. L'écart entre les ellipticités est minime pour les cristaux. Les liquides nématiques sont biréfringents et, par torsion de la structure d'un angle Φ, ils acquièrent une sorte de pouvoir rotatoire. L'angle Φ est toujours compris entre $-\pi/2$ et $+\pi/2$ (4), mais l'épaisseur e d'une lame peut être choisie très faible. Ainsi la rotation spécifique peut être assez grande pour rendre mesurable l'écart aux conditions d'Airy.

Un tel milieu n'est *pas homogène*. Ch. Mauguin (4) a étudié les ondes perpendiculaires à l'axe de torsion qui peuvent s'y propager; ce sont des ondes progressives qui présentent, en tout point, le même état de polarisation par rapport au milieu, il les nomme *vibrations favorisées*. En supposant le milieu parfaitement transparent, les indices de réfraction relatifs aux vibrations favorisées sont tels que

$$n^2 = \frac{n_e^2 + n_0^2}{2} + \frac{\lambda^2}{p^2} \pm \sqrt{\frac{(n_e^2 - n_0^2)^2}{4} + \frac{2\lambda^2}{p^2}(n_e^2 + n_0^2)},$$

où n_0 et n_e sont les indices principaux du milieu sans torsion, $p = 2\pi e/\Phi$ le pas de l'enroulement et λ la longueur d'onde dans le vide du rayonnement utilisé. Si $\lambda/p < n_0$, les vibrations favorisées sont elliptiques, de sens de parcours inverses et admettent, en tout point, les lignes neutres du milieu comme axes principaux. Leurs ellipticités η' et η'' sont telles que

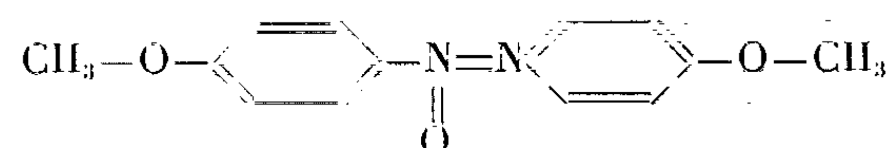
$$\eta' = -\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{n'^2 - n_e^2 + \frac{\lambda^2}{p^2}}{n'^2 - n_0^2 + \frac{\lambda^2}{p^2}}}, \qquad \eta'' = \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{n''^2 - n_e^2 + \frac{\lambda^2}{p^2}}{n''^2 - n_0^2 + \frac{\lambda^2}{p^2}}}.$$

Ces ellipticités ne sont égales que si $\lambda/p = 0$ (milieu sans torsion), ou si $n_e = n_0$ (milieu dénué de biréfringence). Leur somme algébrique

$$\eta' + \eta'' = \operatorname{arctg} \frac{\dfrac{2\lambda}{p}\left[1 - \sqrt{\dfrac{n_0^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}}{n_e^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}}}\right]}{\left[1 + \sqrt{\dfrac{n_0^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}}{n_e^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}}}\right]\sqrt{n_e^2 + n_0^2 + \dfrac{2\lambda^2}{p^2} - 2\sqrt{\left(n_0^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}\right)\left(n_e^2 - \dfrac{\lambda^2}{p^2}\right)}}}$$

est, en général, différente de zéro et la troisième condition d'Airy n'est pas vérifiée. Il est possible de contrôler expérimentalement ces prévisions sans mesurer l'épaisseur de la lame : l'écart $\eta' + \eta''$ des ellipticités peut être étudié en fonction de l'une d'entre elles, par exemple η'.

Des lames nématiques hélicoïdales peuvent être obtenues en insérant une substance nématique dans une amorce de clivage d'un cristal [(5), (6), (7)]. Pour une observation simple des vibrations favorisées il faut utiliser un cristal cubique inactif et transparent. Le chlorure de potassium convient, son clivage facile (100) est utilisé. Le 4.4'-diméthyloxyazoxybenzène (*pp'*-azoxyanisole) de formule

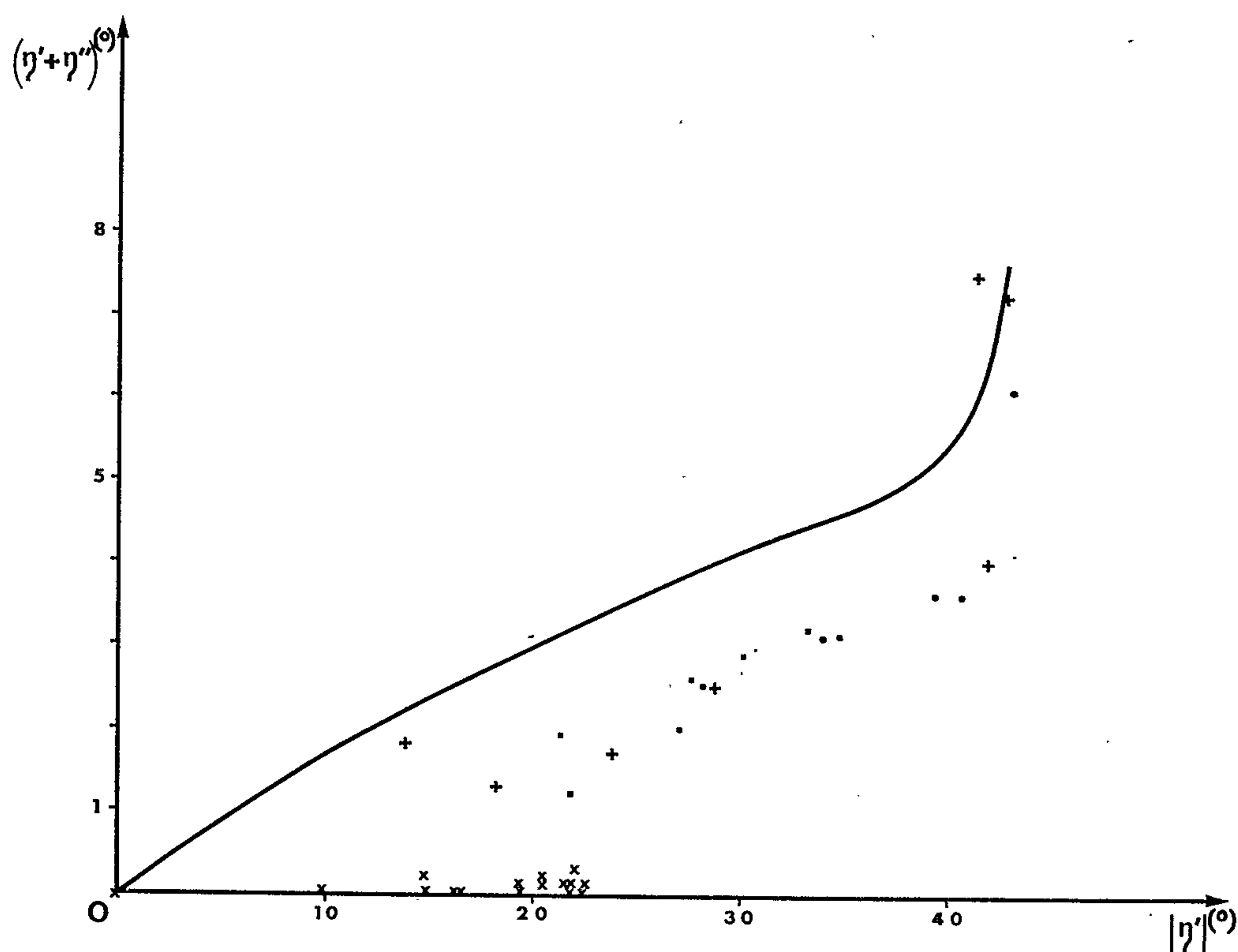


est nématique (8) de 117 à 134°C (9). Les faces (100) du chlorure de potassium l'orientent : l'axe optique est parallèle aux rangées [011] ou [0$\bar{1}$1]. Ce produit, inséré par capillarité dans une amorce de clivage et observé entre polariseurs croisés au microscope polarisant, montre des plages sans torsion et des plages uniformes qui ne s'éteignent pas, quelle que soit l'orientation de la platine tournante. Ces plages s'éteignent par élévation de la température au-dessus de 134°C (fusion isotrope) : ce sont des plages hélicoïdales. Ces dernières s'éteignent entre polariseurs parallèles (4) pour les positions de la platine qui éteignent les plages sans torsion entre polariseurs croisés : l'angle de torsion est de 90°. Après cristallisation du *p*, *p'*-azoxyanisole par refroidissement et un nouveau passage à l'état nématique aucune trace des cristaux n'est visible dans l'orientation de la phase nématique.

Une chambre chauffante assure l'uniformité de la température de la préparation : de légères variations de température au voisinage des températures de transition entraînent la transformation simultanée de toutes les plages du champ. Les mesures rapportées ci-dessous sont effectuées à la température constante de 122,2°C.

Les axes principaux des vibrations favorisées aux niveaux des faces de la lame sont parallèles aux lignes neutres des plages sans torsion.

Deux lames quart d'onde sont fixées sur la platine tournante de part et d'autre de la lame nématique hélicoïdale, avec leurs lignes neutres de même nom parallèles entre elles et parallèles à celles des plages sans torsion (elles sont tournées jusqu'à conservation de l'extinction de ces plages entre polariseurs croisés). Entre polariseurs parallèles les plages hélicoïdales s'éteignent quatre fois par tour de la platine. Les angles d'extinction sont égaux aux angles d'ellipticité η' et η''. Le microscope polarisant utilisé ne comporte pas de dispositif de pénombre, dans ces conditions la meilleure sensibilité est obtenue en éclairant avec de la lumière blanche et en observant les passages à la teinte sensible ($\lambda = 550\,\text{m}\mu\text{m}$). Pour faciliter les réglages une lame auxiliaire teinte sensible est placée devant l'analyseur rectiligne avec ses lignes neutres à 45° du plan de section principale de l'analyseur.



Somme algébrique des ellipticités des vibrations favorisées qui se propagent dans une lame nématique hélicoïdale de *pp'*-azoxyanisole en fonction de l'ellipticité de la vibration lente. La courbe indique les valeurs calculées; les points, les carrés et les croix grecques représentent les grandeurs mesurées. Les croix de Saint-André figurent les résultats d'expériences de contrôle de la méthode.

La validité de la méthode de mesure est vérifiée par l'étude, dans les mêmes conditions, d'une pile de lames équivalente à une lame à biréfringence elliptique à vibrations privilégiées orthogonales. Les résultats obtenus sont représentés par les croix de Saint-André de la figure.

Une première série de mesures est effectuée sur du p, p'-azoxyanisole « Schuchardt », les résultats sont figurés par les points. Le produit est chassé par distillation et remplacé par du p, p'-azoxyanisole d'origine différente (produit « Merck » préparé avant 1914); les résultats obtenus sont mentionnés par les carrés de la figure. Une troisième série de mesures porte sur du p, p'-azoxyanisole « Schuchardt » inséré dans un autre cristal de chlorure de potassium; les croix grecques de la figure représentent les résultats. Les valeurs obtenues dans ces conditions variées sont comparables. Les ellipticités des vibrations favorisées diffèrent d'une façon significative.

L'interpolation des résultats de mesures réfractométriques [(10), (11)] conduit à $n_0 = 1{,}578$ et $n_e = 1{,}877$ dans les conditions de l'expérience. Les expressions mentionnées au début de cette Note conduisent à la courbe $\eta' + \eta'' = f(\eta')$ de la figure.

Les valeurs calculées ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées. Ce désaccord peut être dû aux réflexions sur les dioptres responsables de couplages entre les vibrations favorisées, au dichroïsme du p, p'-azoxyanisole, à l'obliquité des rayons lumineux qui sont négligés dans le calcul, ou encore à l'emploi des équations de Maxwell pour étudier les propriétés d'un milieu hétérogène à l'échelle des longueurs d'onde des radiations utilisées.

L'expérience montre que la lumière peut se propager sans que les vibrations principales satisfassent à toutes les conditions d'Airy. Une analyse plus fine de ce phénomène paraît nécessaire.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) G. B. Airy, *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 4, 1833, p. 79-123.
(2) G. B. Airy, *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 4, 1833, p. 199-208.
(3) G. B. Airy, *Ann. Phys. Chem.*, 23, 1831, p. 204-280.
(4) Ch. Mauguin, *Bull. Soc. franç. Min.*, 34, 1911, p. 71-117.
(5) Ch. Mauguin, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1246.
(6) F. Grandjean, *Bull. Soc. franç. Min.*, 39, 1916, p. 164-213.
(7) F. Grandjean, *Bull. Soc. franç. Min.*, 40, 1917, p. 69-105.
(8) L. Gattermann et A. Ritschke, *Ber.*, 1890, p. 1738-1750.
(9) P. Chatelain, *Bull. Soc. franç. Min.*, 60, 1937, p. 280-370.
(10) O. Pellet et P. Chatelain, *Bull. Soc. franç. Min.*, 73, 1950, p. 154-172.
(11) P. Chatelain et M. Germain, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 127.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique d'un sulfate acide de manganèse et de potassium* ($MnSO_4$, $2K_2SO_4$, H_2SO_4, H_2O), *dans l'ultraviolet*. Note (*) de Mme **Annic Le Paillier-Malecot**, transmise par M. Alfred Kastler.

Cette étude a été faite sur des monocristaux orthorhombiques orientés de $MnSO_4$, $2K_2SO_4$, H_2SO_4, $2H_2O$, aux températures de 20, 77 et 300°K. Le spectre d'absorption optique de ce cristal présente, comme dans le visible, une polarisation caractéristique de transitions dipolaires électriques.

Après avoir étudié, dans la région du visible, le spectre d'absorption du sulfate acide de manganèse et de potassium, de formule $MnSO_4$, $2K_2SO_4$, H_2SO_4, $2H_2O$ (1), nous avons étendu cette étude dans l'ultraviolet (jusque vers 42 000 cm^{-1}).

Nous avons décrit le dispositif expérimental et donné ses caractéristiques dans l'étude du spectre d'absorption du chlorure de manganèse et de magnésium (2).

Le sulfate acide de manganèse et de potassium cristallise dans le système orthorhombique (3) et les directions des trois axes binaires sont désignées par *a*, *b* et *c*.

Le spectre de ce sel est constitué de deux régions d'absorption : la première allant de 27 000 à 28 000 cm^{-1}, la deuxième située vers 29 500 cm^{-1}. Par ailleurs, pour un autre sulfate acide de manganèse et de potassium, de formule $MnSO_4$, $KHSO_4$, $2H_2O$, aucune raie ou bande d'absorption n'a pu être mise en évidence dans ces mêmes régions, alors que, dans le visible, on observe, pour ces deux sels, des raies d'absorption situées vers 25 000 cm^{-1}. De plus, le spectre du chlorure de manganèse et de magnésium (2) présente des régions d'absorption allant de 36 600 à 38 500 cm^{-1} ; pour le sel étudié ici, aucune absorption n'a pu être observée dans ces régions.

Les bandes d'absorption obtenues à différentes températures sont données dans le tableau. Pour chacunes d'elles, on indique le nombre d'ondes σ et la largeur l, pour différentes orientations du faisceau lumineux L, du champ électrique E, ou magnétique M, de l'onde incidente. Les lettres placées en indice indiquent la direction des vecteurs L, E et M relativement aux axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

A 300°K, la première région d'absorption, située entre 27 000 et 28 000 cm^{-1}, est formée de trois bandes larges polarisées. Celle, située vers 29 500 cm^{-1}, ne présente à cette même température qu'une seule bande, polarisée aussi. A 77°K, deux nouvelles bandes apparaissent dans la première région. Si la température décroît encore, les bandes s'affinent légèrement. A 20°K, la première région d'absorption est formée d'une raie large et intense (27 240 cm^{-1}) et de quatre bandes larges (27 440,

27 560, 27 740 et 28 060 cm^{-1}) : les deux premières ont une intensité à peu près égale, la dernière est la plus faible, la bande la plus intense, située à 27 740 cm^{-1}, est dissymétrique. La bande (29 470 cm^{-1}) qui constitue la deuxième région d'absorption est large, intense et dissymétrique.

TABLEAU.

Spectre d'absorption optique de $MnSO_4$, $2K_2SO_4$, H_2SO_4, $2H_2O$.

$L_aE_cM_b$.						$L_bE_aM_c$.					
300° K.		77° K.		20° K.		300° K.		77° K.		20° K.	
σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1})	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).
–	–	–	–	–	–	–	–	27 240	30	27 240	20
–	–	–	–	–	–	–	–	27 435	170	27 440	150
–	–	–	–	–	–	27 560	350	27 560	250	27 560	200
–	–	–	–	–	–	27 740	280	27 740	150	27 740	120
–	–	–	–	–	–	27 870	300	28 030	240	28 060	200
29 470	250	29 470	170	29 470	150	–	–	–	–	–	–

$L_aE_bM_c$: aucune absorption, quelle que soit la température.
$L_bE_cM_a$: reproduit identiquement les résultats donnés pour $L_aE_cM_b$.

L'étude de la polarisation montre que le spectre est constitué de bandes d'absorption dues à des transitions dipolaires électriques, ce qui a déjà été constaté dans le visible (1).

La configuration électronique de Mn^{2+} est $3d^5$. le niveau fondamental est un état ^6S qui ne se décompose pas dans un champ cristallin cubique si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite. La séparation des niveaux, dans les sels hydratés de Mn^{2+}, qui est connue par les résultats de résonance paramagnétique [(4), (5)] est très faible; trois doublets de Kramers sont observés distants de quelques centièmes de cm^{-1}; dans cette étude, nous pourrons donc les considérer comme confondus.

Les hauteurs approximatives des niveaux des états excités peuvent être prévues à partir des schémas de décompositions des termes de l'ion libre Mn^{2+} [(6), (7), (8)]; ceux qui doivent être considérés, dans l'ultraviolet, sont ^4P, ^4D et ^4F. Sous l'effet d'un champ cristallin cubique et si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, leur décomposition est la suivante : ^4P : $^4T_1$; ^4D : ^4E, $^4T_2$; ^4F : $^4A_2$, $^4T_1$ et $^4T_2$. La région d'absorption allant de 27 000 à 28 000 cm^{-1} et celle située vers 29 500 cm^{-1} peuvent correspondre respectivement à des transitions allant du niveau de base $^6A(^6S)$ vers les niveaux excités $^4T_2(^4D)$ et $^4E(^4D)$. Cette attribution de niveaux correspond à celles faites par Jorgensen (9) sur des solutions contenant Mn^{2+}, et par Pappalardo (10) et Stout (11) sur des sels anhydres.

Le sulfate acide de manganèse et de potassium, $MnSO_4$, $2K_2SO_4$, H_2SO_4, $2H_2O$ étant orthorhombique, le champ cristallin entourant les ions Mn^{2+},

ne peut avoir qu'une symétrie inférieure ou égale à la symétrie orthorhombique; en présence du couplage spin-orbite, le nombre des niveaux est égal à celui qui a été déterminé dans le cas d'un champ cristallin de symétrie ternaire [*voir* le tableau de l'étude précédente (2)].

Les considérations d'intensité et de symétrie des bandes montrent que l'ensemble des raies et bandes d'absorption de la région 27 000 à 28 000 cm^{-1} peut être attribué aux transitions allant de $^6A(^6S)$ vers $^4T_2(^4D)$, en tenant compte de la séparation due au couplage spin orbite.

Pour la bande large et dissymétrique située à 29 470 cm^{-1}, il semble possible de l'attribuer à la transition $^6A(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$; dans ce cas, on doit supposer que l'effet du couplage spin orbite est faible et ne sépare pas les raies relatives à cette transition.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. Le Paillier-Malecot et L. Couture, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 359.
(2) A. Le Paillier-Malecot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2777.
(3) P. Groth, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 2, 1906, p. 492.
(4) B. Bleaney et D. J. E. Ingram, *Proc. Roy. Soc.*, A, 205, 1951, p. 336.
(5) B. Bleaney et D. W. K. Stevens, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.
(6) Y. Tanabe et S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 766.
(7) L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1004.
(8) L. J. Heidt, G. F. Koster et E. M. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 6471.
(9) C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 53.
(10) R. Pappalardo, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 613.
(11) J. W. Stout, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

LUMINESCENCE. — *Sur une méthode de mesure de flux de chaleur et de température instationnaire dans un tube à choc.* Note (*) de M. **Jean-Claude Clebant**, transmise par M. Henri Villat.

On sait qu'on peut relier la température de surface d'un corps isolant, soumis à un flux thermique, au signal lumineux donné par la stimulation d'un sulfure luminescent déposé superficiellement en couche mince et excité en permanence par rayonnement ultraviolet.

Un montage expérimental, où un film de platine est intercalé entre le support en verre et le revêtement luminescent, permet simultanément de libérer, par effet Joule, un flux de chaleur constant q_0 et de suivre,

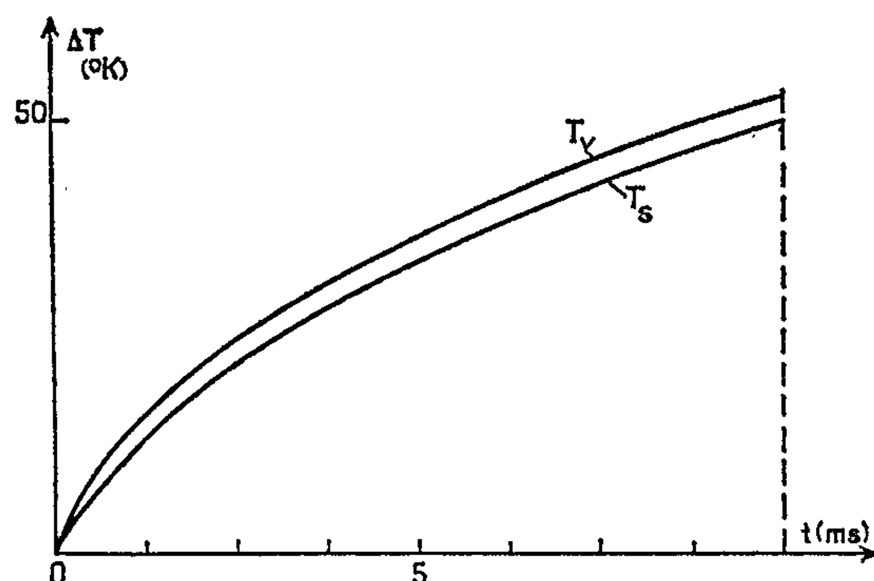


Fig. 1.

par mesure continue de la résistance du film, l'évolution de la température de surface. On suppose que la couche monogranulaire de sulfure se comporte comme une faible capacité calorifique C. Le calcul montre alors que la température superficielle T_s est reliée à la température T_V obtenue dans les mêmes conditions, mais en l'absence de sulfure par la relation

$$T_s = T_V - \frac{q_0 C}{\lambda \rho c}, \tag{1}$$

où λ, ρ et c représentent respectivement la conductibilité thermique, la masse spécifique et la chaleur spécifique du support.

Cette expression n'est valable qu'après extinction des termes transitoires qu'on peut caractériser par un « paramètre de temps » τ dépendant de l'ensemble sulfure-support sous-jacent et égal à $C/\lambda\rho c$.

L'expérience permet de retrouver cette relation : les oscillogrammes reproduits sur la figure 1 représentent pour un flux constant de 100 W/cm² l'évolution des températures T_s et T_v. L'écart $T_v - T_s$ permet, à l'aide de la relation (1), de déterminer une valeur expérimentale du paramètre C caractéristique de la couche de sulfure utilisée, et d'en déduire par suite la valeur de τ.

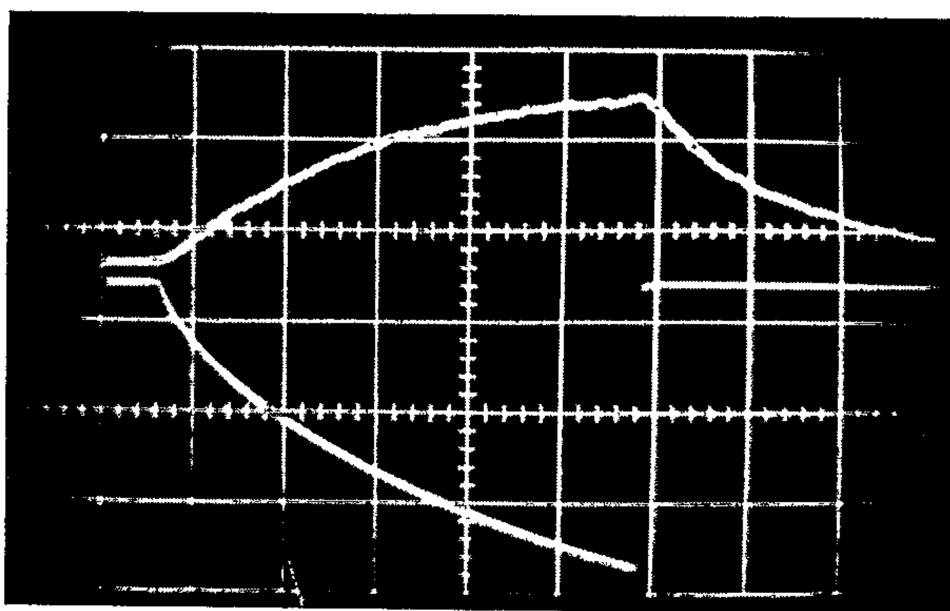


Fig. 2.

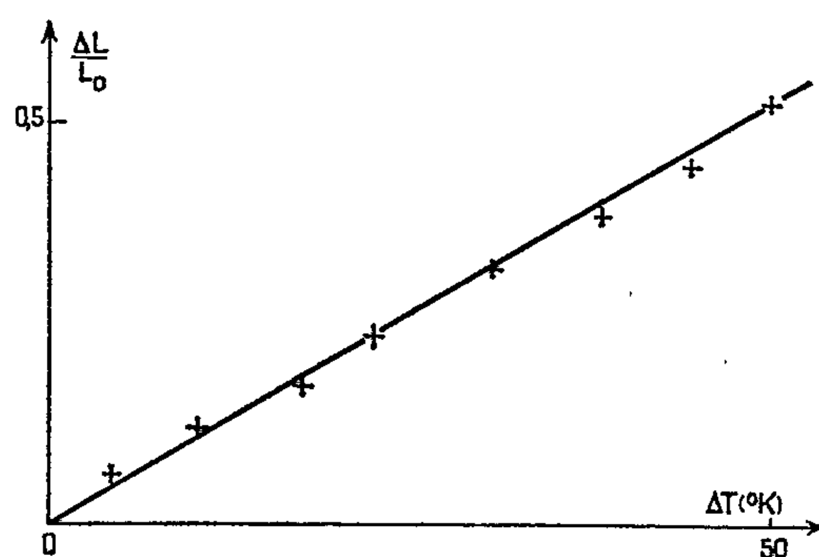


Fig. 3.

Dans nos expériences où la dimension des grains de sulfure est de quelques dizaines de microns, on trouve que τ est de l'ordre d'une centaine de microsecondes.

On enregistre simultanément l'émission lumineuse ΔL de la couche de sulfure et la variation de température de la surface ΔT_s. Le sulfure utilisé, fortement phosphorescent, fournit d'une part un signal de stimulation important vis-à-vis de l'effet d'extinction et assure d'autre part une bonne sensibilité. La figure 2 montre un oscillogramme des signaux ΔT et ΔL.

Ces essais comparatifs montrent que le signal de stimulation est proportionnel à la variation de température mesurée au moyen du film de platine (*fig.* 3). Les mesures sont effectuées au bout d'un temps $t = 8$ ms (de l'ordre de 80τ), la valeur de T_v est alors restituée à 98 %.

On peut d'autre part, sur les enregistrements, relier l'amplitude du signal ΔL, atteint au bout d'un temps suffisamment long, à la pente de ce signal à l'origine.

En présence d'un flux constant de durée bien inférieure à celle du régime transitoire, la mesure devient ainsi possible. La courbe de la figure 4, établie expérimentalement, précise cette correspondance pour des flux de chaleur variant de 0 à 100 W/cm².

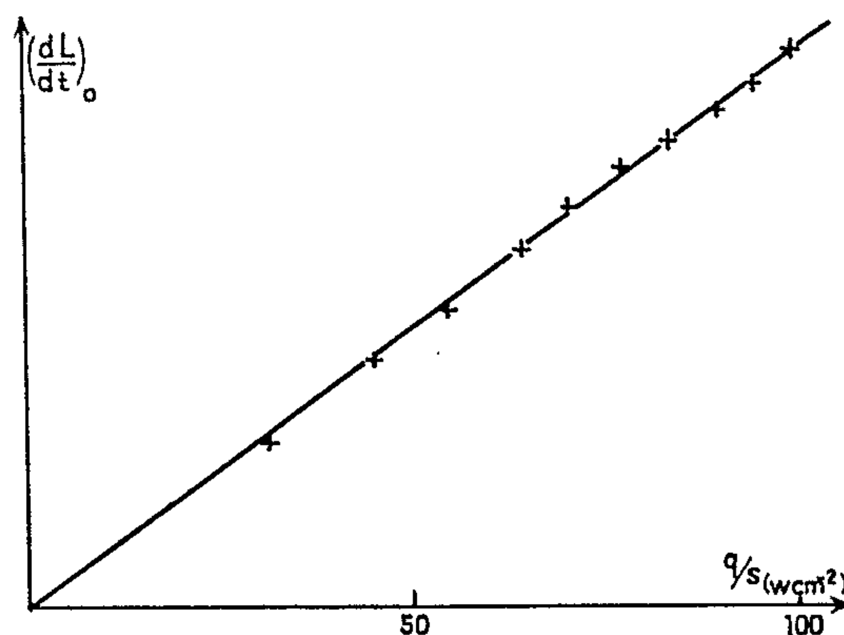


Fig. 4.

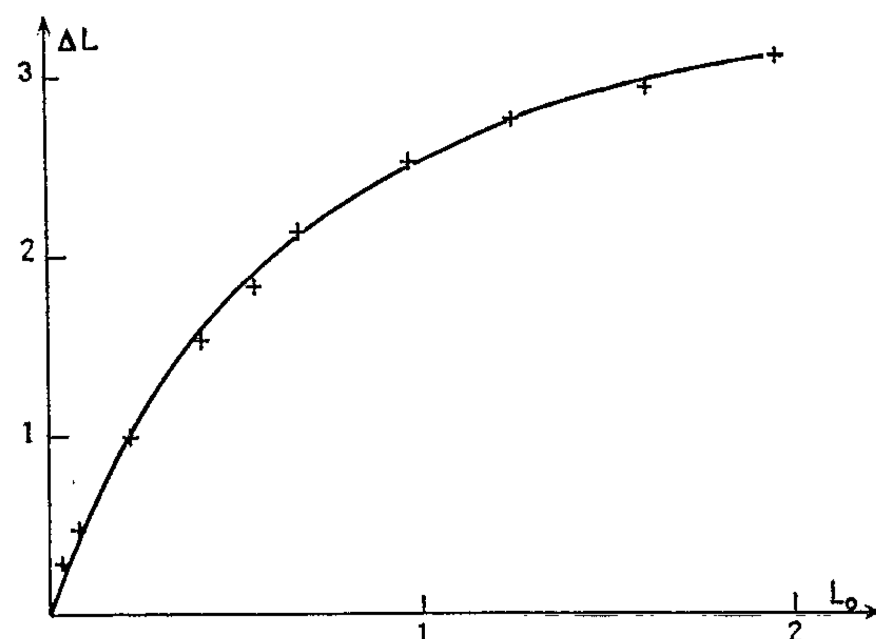


Fig. 5.

Enfin, la sensibilité de la méthode dépend du niveau moyen du signal de luminescence L_0 en absence de stimulation.

La courbe de la figure 5, obtenue en faisant varier l'excitation ultraviolette montre que $\Delta L/L_0$ est d'autant plus important que L_0 est plus faible. La meilleure sensibilité correspond donc à la valeur minimale L_0 compatible avec le bruit de fond de l'appareillage de mesure.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides, Poitiers, Vienne.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *États isobariques analogues de ^{41}A dans ^{41}K.* Note (*) de MM. **Gérard Dumazet** et **Michel Lambert**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Quelques expériences [(1), (2), (3)] récentes ont mis en évidence des états isobariques analogues parmi les niveaux hautement excités de certains noyaux pour lesquels le spin isobarique ne semblait pas pouvoir être un bon nombre quantique.

Précédemment (4), nous avions observé dans la diffusion des protons d'énergie comprise entre 1 et 2 MeV par l'argon 40, des résonances qui correspondent, pensons-nous maintenant, à des états analogues isobariques des premiers niveaux du ^{41}A. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude afin de retrouver d'autres états analogues en faisant varier l'énergie des protons incidents jusqu'à 3 MeV.

L'appareillage expérimental était semblable à celui déjà décrit (4). La cible gazeuse était constituée d'argon naturel (99,6 % d'argon 40) contenu dans une chambre à pompage différentiel. Ainsi, la résolution en énergie de l'accélérateur Van de Graaff (meilleure que 1 $^0/_{00}$) était préservée jusqu'au niveau de la cible dont l'épaisseur, pour des protons incidents de 2 MeV, a toujours été gardée inférieure à 2 keV. L'énergie incidente variait par pas toujours inférieurs à 5 keV, et de 2 keV au cours du tracé des résonances les plus aiguës. Les protons diffusés étaient détectés dans quatre directions définies par $\Theta_{CM} = 165^\circ 20'$, $147^\circ 30'$, $120^\circ 10'$ et 34°.

La figure ci-après reproduit la première des quatre courbes d'excitation obtenues pour des protons d'énergie comprise entre 1,8 et 3,1 MeV. Pour une énergie incidente inférieure à 1,8 MeV, aucune résonance n'avait été précédemment observée dans la diffusion des protons dont la section efficace vérifie la formule de Rutherford. Par contre, 70 résonances $p\gamma$, qui sont reproduites sur la figure, avaient été observées.

Nous indiquons dans la première colonne du tableau les principales résonances que nous avons observées, soit en $(p\gamma)$, soit en (p, p) en les mettant en correspondance avec les premiers niveaux excités de ^{41}A observés [(5), (6)] dans la réaction ^{40}A (d, p) ^{41}A et dont elles nous paraissent être les états isobariques analogues. Les deux dernières colonnes indiquent les différences d'énergie des états ainsi mis en correspondance qui sont toutes très voisines entre elles et approximativement égales à la différence d'énergie coulombienne ΔE_C calculée, soit 6,73 MeV entre les noyaux ^{41}K et ^{41}A. On constate bien que les espacements en énergie des états analogues correspondants de ^{41}A et ^{41}K sont très voisins. La différence d'énergie coulombienne ΔE_C est presque la même pour les différents niveaux.

Comparaison des états isobariques analogues observés dans ^{41}A *et* ^{41}K.

Résonances ^{40}A + p (keV).	E_X (^{41}K) (keV).	J^π.	E_X (^{41}A) ([d]) (keV).	l_n ([d]).	E_X (^{41}A) ([e]) (keV).	l_n ([e]).	ΔE_C (keV) avec réf. (5).	ΔE_C (keV) avec réf. (6).
–	–	–	0	3	0	3	–	–
–	–	–	–	–	171	(3)	–	–
1 098	8 875	3/2 ([a])	570	1	517	1	6 595	6 648
1 584	9 353	–	1 110	–	1 035	2	6 533	6 608
1 860	9 620	3/2⁻ ([b])	1 390	1	1 354	1	6 540	6 576
–	–	–	–	–	1 636	–	–	–
2 450	10 190	1/2⁺ ([c])	1 930	1	1 871	0	6 550	6 609
–	–	–	–	–	1 988	–	–	–
2,90 MeV	10,63 MeV	–	2 460	1	2 402	1	6,46 MeV	6,52 MeV

([a]) Spin déterminé dans la référence (7).
([b]) Spin et parité déterminés dans la référence (4).
([c]) Spin et parité déterminés dans la référence (8).
([d]) Énergie d'excitation et moment orbital du neutron capturé de la référence (5).
([e]) Énergie d'excitation et moment orbital du neutron capturé dans la référence (6).

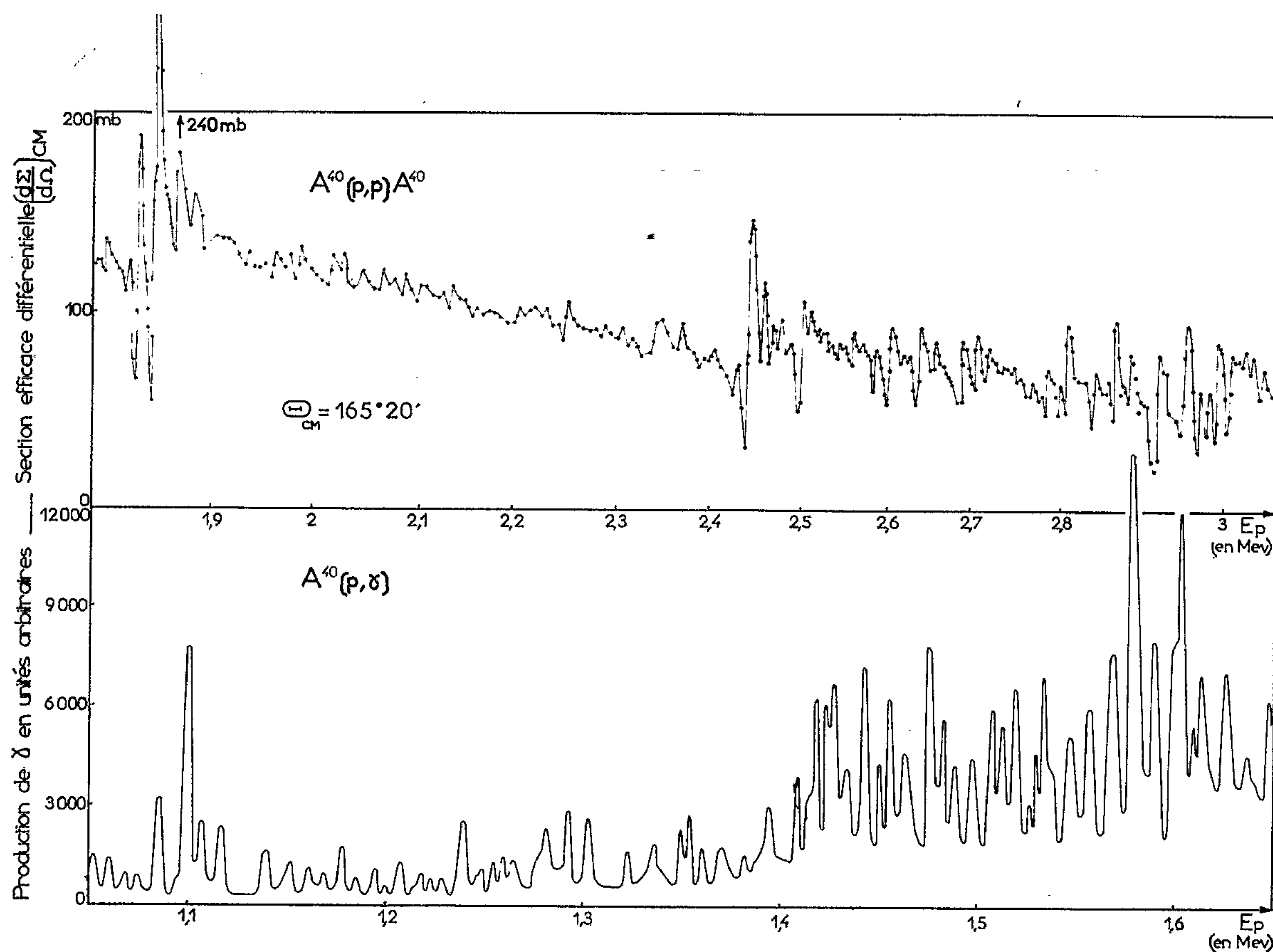
Puisque l'état fondamental de l'argon 40 est un état 0^+, le spin 3/2 déjà connu (7) de la première résonance de 1098 keV est bien compatible avec la valeur $l_n = 1$ du neutron capturé pour former le deuxième état excité analogue de ^{41}A. On en déduit donc que ces deux niveaux excités sont des niveaux $3/2^-$. Du fait de la présence d'énergie coulombienne, les états excités réels ne sont pas des états purs isobariques (10) et une partie de la « force » de l'état analogue (T = 5/2) est cédée aux états voisins normaux (T = 3/2) mais seulement de même spin et de même parité. Il est donc surprenant que le spin de la résonance immédiatement voisine de 1082 keV ait été trouvé (7) égal à 5/2, à moins que l'amplification de cette résonance ne soit due à un simple effet d'interférence dans la diffusion entre l'état normal correspondant et l'état analogue voisin comme l'envisagent Fox et Robson (3).

La deuxième résonance de 1584 keV n'a pas été analysée et ressort moins nettement, ce qui est peut-être dû à ce qu'elle ne peut être formée que par une onde $l_p = 2$ qui la rend plus étroite et donc plus difficilement observable en raison du manque de résolution de l'énergie des particules incidentes. Par ailleurs, la largeur neutron réduite du troisième niveau excité correspondant de ^{41}A est beaucoup plus faible que pour les niveaux voisins.

Dans un travail antérieur (4), nous avons analysé la troisième résonance de 1860 keV et lui avons attribué un spin 3/2 et la parité-1. Cette détermination est bien compatible avec $l_n = 1$ pour le quatrième état excité de ^{41}A. Par ailleurs, nous avions aussi attribué la même détermination $3/2^-$ à la résonance immédiatement voisine dont on s'explique ainsi que la « force » puisse être amplifiée par l'état analogue.

La résonance de 2 450 keV est [8] une résonance $1/2^+$, ce qui n'est compatible qu'avec la valeur $l_n = 0$ de Kashy et coll. [6] et écarte celle $l_n = 1$ de Burrows et coll. [5].

Une dernière résonance assez forte apparaît (sous forme d'un puits) pour une énergie voisine de 2,9 MeV et a été beaucoup mieux observée par Vorona et coll. [8]. Cette dernière résonance pourrait correspondre au 8e état excité de 2,402 MeV de ^{41}A.



États isobariques analogues de ^{41}A dans ^{41}K.

Les 5e et 7e états excités de ^{41}A admettent des largeurs réduites neutrons trop faibles pour avoir pu être mesurées. On peut expliquer par là que les états analogues correspondants n'émergent pas parmi les états excités de ^{41}K.

La réaction ^{40}A (p, α) ^{37}Cl a par ailleurs été déjà étudiée [8]. Sur la courbe d'excitation tracée à $\theta_{lab} = 159°,5$, n'émerge aucune forte résonance correspondant à ces états analogues, ce qui peut s'expliquer par le fait que la désexcitation α de ces états analogues de spin isobarique $T = T_z$ (^{41}A) $= 5/2$ vers les premiers états excités de ^{37}Cl de spin isobarique $T = T_z$ (^{37}Cl) $= 3/2$ est interdite.

De même, la conservation du spin isobarique interdit la désexcitation par émission de neutrons de l'état analogue de 10,190 MeV correspondant à la résonance de 2 450 keV dont l'énergie est supérieure de 100 keV

environ au seuil de production de ces neutrons. Effectivement, aucune résonance particulièrement forte n'émerge dans la courbe d'excitation (9) ^{40}A (p, n) ^{40}K pour une énergie des protons voisine de 2 450 keV.

En conclusion, ces états isobariques analogues sont assez purs et partagent peu leur « force » avec peu d'états normaux voisins. Il faut noter la grande densité des états normaux qui donnent naissance à des fluctuations très rapides dans la courbe d'excitation dont nous n'avons certainement pas observé la structure réelle très fine, la résolution en énergie des protons incidents étant insuffisante.

Les résonances de 1098, 1589, 1860 et 2 450 keV correspondent à des états excités de ^{41}K qui nous paraissent être les états isobariques analogues des états excités de 517, 1035, 1354 et 1871 keV. De cette correspondance résulte que les spins et parité des 2e, 4e et 6e états excités de ^{41}A sont $3/2^-$, $3/2$ et $1/2^+$. Nous nous proposons de comparer maintenant les largeurs réduites de ces états analogues.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) J. D. Fox, C. F. Moore et D. Robson, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 198.
(2) L. L. Lee Jr, A. Marinov et J. P. Schiffer, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 352.
(3) P. Richard, C. F. Moore, D. Robson et J. D. Fox, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 343.
(4) J. Cohen-Ganouna, M. Lambert et J. Schmouker, *Nuclear Phys.*, 40, 1963, p. 82.
(5) H. B. Burrows, T. S. Green, S. Hinds et R. Middleton, *Proc. Phys. Soc.*, A, 69, 1956, p. 310.
(6) Kashy, Hoogenboom et Buechner, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1917.
(7) I. Kohno, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, n° 12 1963, p. 1709.
(8) A. C. L. Barnard et C. C. Kim, *Nuclear Phys.*, 28, 1961, p. 428.
(9) P. B. Parks, P. M. Beard, E. G. Bilpuch et H. W. Newson, *Rev. Sc. Instr.*, 35, 1964, p. 549.
(10) C. Bloch et J. P. Schiffer, *Phys. Lett.*, 12, 1964, p. 22.

(*Institut d'Études nucléaires,*
boulevard Franz Fanon, B. P. n° 1386, *Alger, Algérie.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Effet de température et de dilution sur la polarisation nucléaire dynamique des noyaux de fluor.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Imbaud** et Mlle **Ginette Berthet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous analysons les conditions expérimentales d'inversion du signe de l'accroissement du signal de résonance magnétique nucléaire du fluor, en effet Overhauser et à 3 400 gauss, lorsque la température et la concentration du milieu en noyaux ^{19}F varient.

Des études de polarisation nucléaire dynamique du fluor, dans des molécules organiques fluorées, et avec divers types d'agents polarisants, ont été rapportées par plusieurs auteurs [(1) à (8)]. Les résultats que nous avons obtenus sur des noyaux ^{19}F appartenant à des carbures et alcools fluorés, en milieu liquide radicalique, sont consignés sur le tableau I.

Tableau I.

	Accroissement mesuré de polarisation. — Radical		Accroissement extrapolé de polarisation. — Radical	
Liquide.	I.	II.	I.	II.
C_6F_6	−32	+45	−40	+60
$CFCl_2CClF_2$	−25	(+10) à −35	−32	−45
CF_3CH_2OH	−30	−35	−35	−40
$p\,C_6H_4FCH_3$	−60	−20	−70	–
FCH_2CH_2OH	−50	−3	−60	–

Conditions expérimentales :

Radical I : Soit di-(diméthyl 1.1-propyl) 2.5-semiquinone, soit di-ter-butyl 2.5-semiquinone.

Radical II : tri-ter-butyl 2.4.6-phénoxyle.

Champ appliqué : 3 400 gauss;

Champ hyperfréquence : 1 gauss à 9 500 MHz;

Température : 25 à 35°C.

Le 1.1.2-trifluoro 1.2.2-trichloréthane donne lieu, vers 30°C, à une inversion du signe de l'augmentation de polarisation. Ce phénomène signalé par Richards, témoigne de l'existence de plusieurs types de couplage entre les spins en présence, et il nous a conduit à aborder une étude systématique des effets similaires sur d'autres molécules fluorées, en utilisant les radicaux libres du tableau I.

Nous avons effectivement vérifié que l'inversion du signe de l'augmentation de signal — qui apparaît par échauffement de $CF_2ClCFCl_2$ dopé au radical II — était un phénomène plus général, comme l'indique le tableau II.

TABLEAU II.

Conditions d'inversion du signe de l'accroissement de polarisation pour quelques solvants fluorés.

Radical.	Solvant fluoré.	Solvant de complément.	Température d'inversion (°C).
II	$CFCl_2CF_2Cl$	Aucun	0 à 35
	C_6F_6	C_6H_6	40 à 100
	C_6F_6	$C_2H_5OC_2H_5$	35
	C_6F_6	CCl_4	40
	$p\,C_6H_4FCH_3$	Aucun	—5 à +5
I	C_6F_6	CH_3OH	5
	$CFCl_2CClF_2$	CH_3OH	—30
	CF_3CH_2OH	CH_3OH	0 à 20

Dans l'exemple de l'association benzène-hexafluorobenzène, l'évolution de la température d'inversion en fonction de la concentration relative est traduite par la courbe de la figure 1. Cette courbe montre que la température d'inversion croît en même temps que la concentration en hexafluorobenzène.

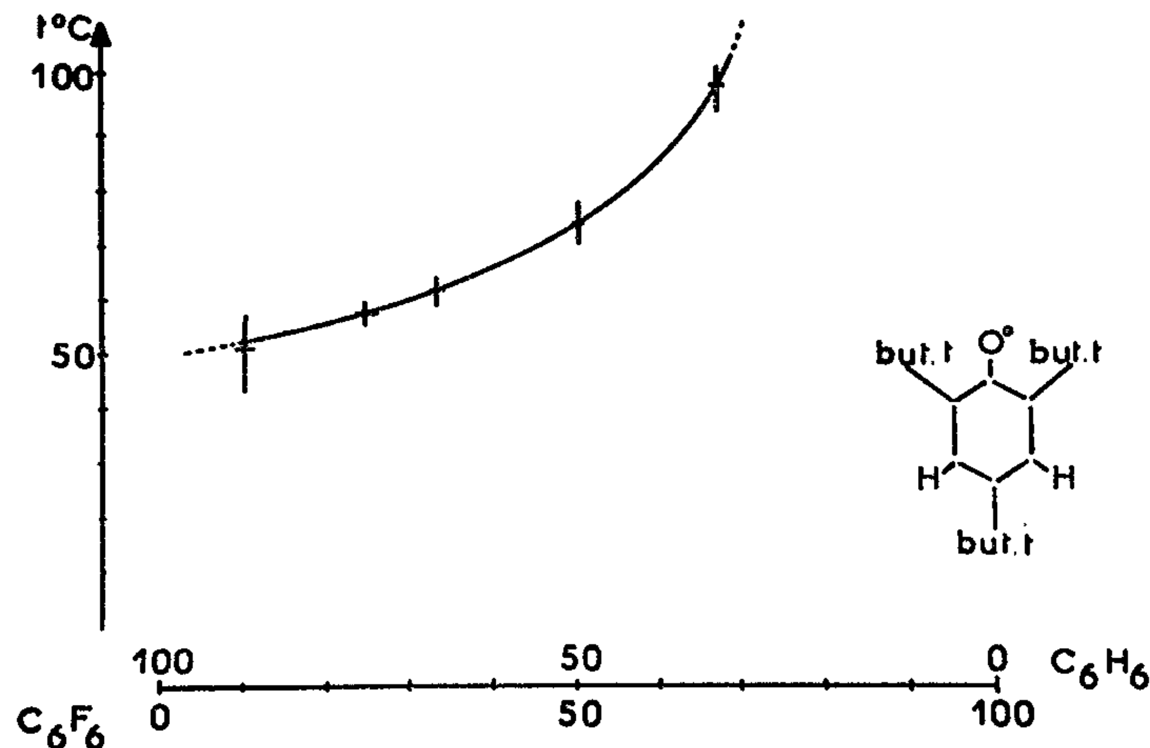


Fig. 1. — Évolution de la température d'inversion du signe de la polarisation de la solution C_6F_6-C_6H_6.

L'évaluation précise de la température d'inversion est délicate en raison de la petitesse de l'échantillon et des inhomogénéités de température dues au champ hyperfréquence.

La courbe est limitée du côté des hautes températures par la destruction du radical au-dessus de 100°C. En dessous d'une concentration relative de 20 % en C_6F_6, le rapport signal/bruit est faible, et l'appréciation du point d'inversion imprécise.

En conclusion, il semble établi qu'une inversion du signe de l'augmentation du signal nucléaire existe pour le fluor, dans une solution organique radicalique, à condition de se placer à une température suffisamment

élevée, et de faire apparaître dans ce milieu à côté des noyaux ^{19}F, d'autres espèces nucléaires : dans le cas du dopage avec le radical I, l'échantillon contient de l'alcool méthylique; dans le cas du dopage au radical II, directement soluble dans la plupart des solvants, il convient d'introduire en général un solvant de complément, à moins que la molécule fluorée ne contienne de l'hydrogène, ou du chlore.

La possibilité de cette inversion du signe de la polarisation est en accord avec les hypothèses de plusieurs auteurs, [(3), (4), (7), (9)], dans l'étude des couplages d'un système à trois spins. Les résultats décrits ici montrent qu'il sera utile d'introduire dans une telle analyse l'influence de la température et des concentrations relatives en spins nucléaires.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) LANDESMAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1538.
(2) R. E. RICHARDS et J. W. WHITE, *Proc. Chem. Soc.*, mars 1962, p. 119.
(3) R. E. RICHARDS et J. W. WHITE, *Proc. Roy. Soc.*, 269, 1962, p. 301.
(4) R. E. RICHARDS et J. W. WHITE, 1962; *Disc. Faraday Soc.*, 34, 1963, p. 96.
(5) BURGET, PETRICEK et SACHA, *Proc. of the XIIth Coll. Ampère*, p. 409, North Holland Publishing Company.
(6) J.-P. GRIVET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 776.
(7) R. E. RICHARDS et J. W. WHITE, *Proc. Roy. Soc.*, 283, 1965, p. 459.
(8) R. E. RICHARDS et J. W. WHITE, *Proc. Roy. Soc.*, 279, 1964, p. 474 et 279, 1964, p. 481.
(9) HAUSSER et REINBOLD, *Phys. Lett.*, 2, 1962, p. 53.

(Laboratoire d'Électronique et Résonance magnétique de la Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du comportement à la fusion du pouvoir thermoélectrique du bromure d'argent.* Note (*) de M. **Jean Ruch** et Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mise au point d'un montage expérimental nous a permis d'étudier avec une grande précision la variation du pouvoir thermoélectrique du bromure d'argent en fonction de la température dans le domaine de 300-600°C. La fusion constitue une faible discontinuité pour le pouvoir thermoélectrique, indépendant de la température pour AgBr fondu. Une interprétation basée sur l'influence des défauts de réseau paraît fructueuse.

Étant donnée la grande précision et surtout la grande stabilité de température requise pour les mesures de pouvoir thermoélectrique, nous avons adopté le montage expérimental donné par la figure 1. Il présente les deux caractéristiques essentielles suivantes :

— la température désirée est obtenue au moyen de deux enroulements indépendants; la régulation proprement dite n'agit que sur une faible

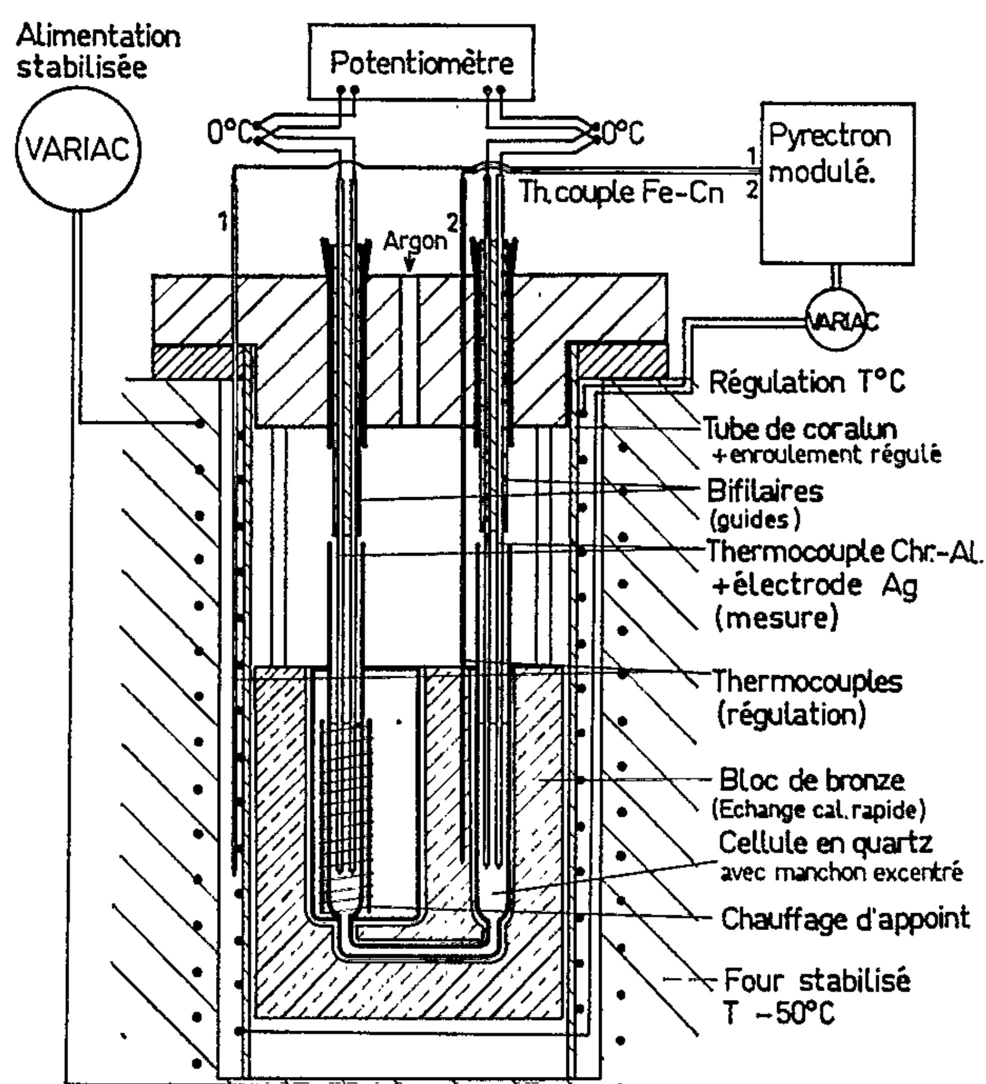


Fig. 1.

puissance; l'inertie thermique du système se trouve ainsi considérablement réduite. Le montage des deux thermocouples de régulation en parallèle permet d'obtenir dans le liquide une température stable au quart de degré;

— l'inertie thermique de l'ensemble est améliorée par le moule de bronze dans lequel sont logés la cellule et l'un des deux thermocouples de régulation.

Un débit accentué du gaz assurant l'atmosphère, joint à l'ajustage de la tension de régulation au moment de la création d'un gradient dans notre cellule, nous permet de maintenir l'équilibre thermique du système.

Les microélectrodes (section d'un culot d'argent fondu dans une gaine en alumine frittée) et les bifilaires assurant le guidage de l'ensemble électrode-thermocouple nous permettent de mesurer la f. é. m. entre deux points dont on connaît exactement la différence de température.

Les résultats obtenus nous ont permis d'effectuer les mesures de différence de potentiel dans le cas du bromure d'argent avec une précision de l'ordre de 10 μV.

L'étude de l'évolution en fonction de la température du pouvoir thermoélectrique du bromure d'argent dans le solide nous assure la validité de

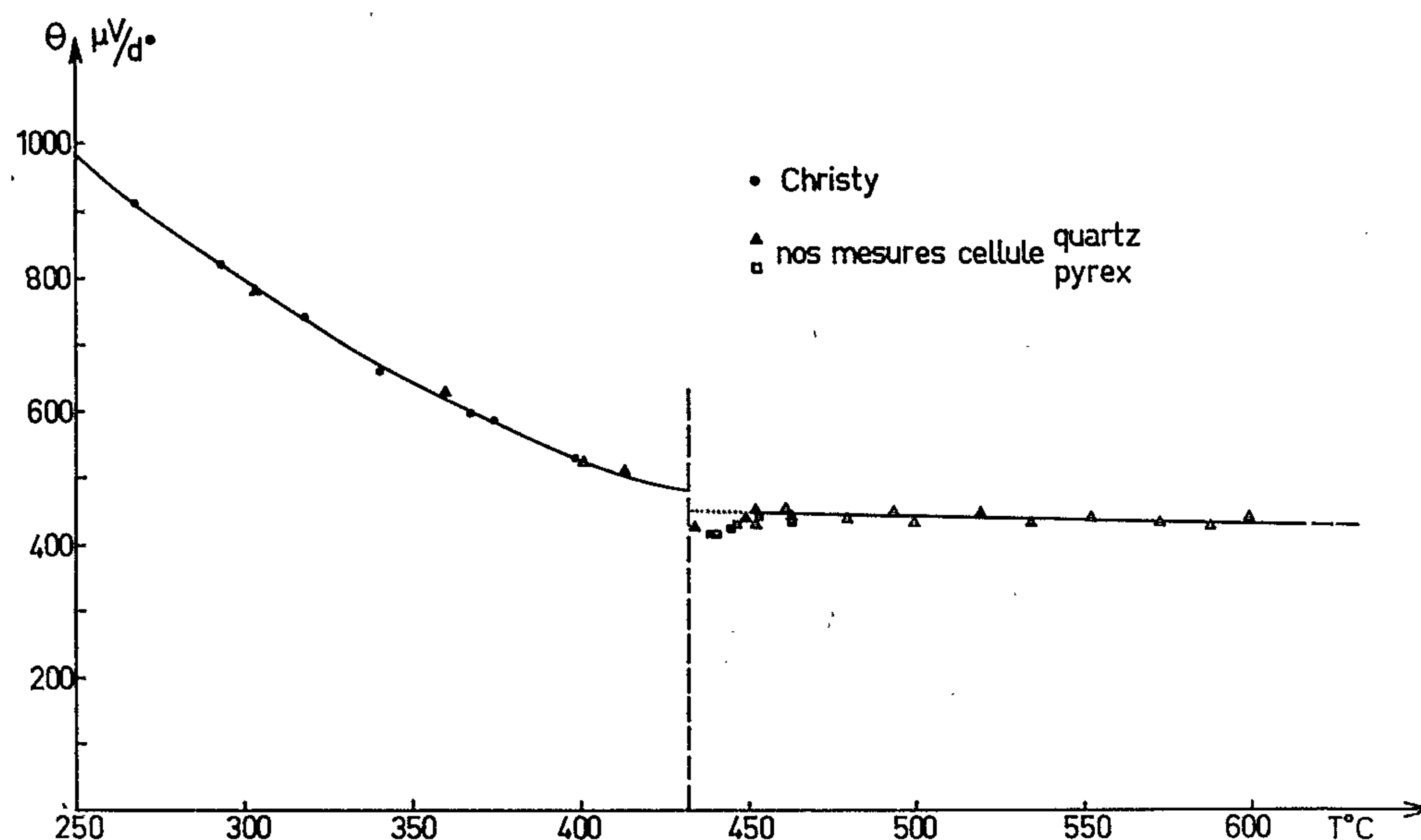


Fig. 2.

notre montage, par l'accord de nos résultats avec ceux de Christy [1]. Ceci est mis en évidence sur la courbe de la figure 2.

La structure cubique du bromure d'argent, entraînant l'isotropie des propriétés physiques, nous a permis d'étudier soigneusement le comportement à la fusion du pouvoir thermoélectrique, et son évolution dans le liquide (*fig.* 2).

Nous pouvons en déduire les conclusions suivantes :

— le signe du pouvoir thermoélectrique dans le composé ionique, aussi bien à l'état solide que liquide, est tel que le côté froid est positif par rapport à l'extrémité chaude. Le signe du pouvoir thermoélectrique est donc négatif par rapport aux conventions admises;

— le pouvoir thermoélectrique est très reproductible dans le temps aussi bien en montée qu'en descente de température;

— le pouvoir thermoélectrique décroît fortement à l'état solide dans le domaine de conductivité intrinsèque. A l'état liquide il est constant et de l'ordre de $-440\ \mu V.deg^{-1}$ sur un grand domaine de température; son comportement est comparable à celui du nitrate d'argent [2];

— le passage à la fusion est marqué par une variation de l'ordre de $50\ \mu V.deg^{-1}$.

Sur la base de l'approximation de Wagner [3] nous calculons la contribution des échanges d'interface au pouvoir thermoélectrique total. De la relation $\Theta_{tot} = \Theta_{hom} + \Theta_{hét}$ nous déduisons la variation de $TF\Theta_{hom}$ en fonction de la température (tableau I) (F = Faraday).

En partant de l'hypothèse que les défauts de réseau sont responsables des mécanismes de transport de matière sous l'influence du gradient de température, l'expression générale du pouvoir thermoélectrique s'exprime en fonction des quantités de transport par la relation

$$TF\Theta_{hom} = -\frac{\varphi\left(q_2^* + \frac{1}{2}h\right) - \left(q_1^* + \frac{1}{2}h\right)}{\varphi + 1},$$

dans laquelle :

h est l'énergie de formation d'une paire de défauts, soit : h_S pour les défauts de Schottky, désignés par + et —; h_F pour les défauts de Frenkel, désignés par i;

D_2/D_1 est le rapport de la mobilité de la charge positive 2 à celle de la charge négative 1;

q_j est la chaleur de transport du défaut (j = +, —, i) :

$$q_+ = -Q_{M^+}, \qquad q_- = -Q_{X^-}, \qquad q_i = Q_i;$$

Q_k étant la chaleur de transport de l'ion ($k = M^+, X^-, i$).

La valeur de $TF\Theta_{hom}$ est négative, quelle que soit la température.

Si nous supposons que dans le solide, pour $T < 300°C$ les défauts de Frenkel sont seuls mobiles, avec un rapport de mobilités à 175°C de 7,5 :

$$-TF\Theta_{hom} \simeq q_2^* + \frac{1}{2}h > 0.$$

L'évolution en fonction de la température entraîne une diminution de φ correspondant à l'augmentation de la contribution des lacunes cationiques au processus.

Dans le bromure d'argent liquide, $TF\Theta_{hom}$ est constant. Le nombre de transport [5] de l'ion Ag^+ et l'énergie d'activation de la conductibilité [6], constants en fonction de la température, entraînent la conclusion que les défauts contribuent de la même manière aux processus de transport dans le liquide, donc, que le bromure d'argent liquide est très désordonné.

Ces résultats constituent une première vérification expérimentale des conceptions avancées précédemment [7] sur les rapprochements à faire entre l'état solide et l'état liquide. En effet nous démontrons ici expéri-

T (°C).	$-\theta_{tot}$ (μV/deg).	$-\theta_{hét}$ (μV/deg).	$-\theta_{hom}$ (μV/deg).	$-$ TF θ_{hom} (kcal/mol).
303	782,8	142,4	640,4	0,85
360	632,7	151,5	481,2	0,70
400,7	527	158	369	0,57
413	515,1	160,1	355	0,56
434	430	223	207	0,33
439,5	420,6	231,9	198,7	0,32
440	424,3	231,9	192,4	0,31
445,5	429,3	232,2	197,1	0,32
446,2	434,8	232,2	202,6	0,33
449	445	232	213	0,35
452	458	232,5	225,5	0,37
452,8	437,5	232,5	205	0,34
460,8	458	233	225	0,38
462,3	449,5	233	216,5	0,36
463,2	437,5	233,1	204,4	0,34
479,5	446,5	234	212,5	0,36
493	451,5	234	217,5	0,38
499,2	437	234	203	0,36
518,7	452,5	235,5	217	0,39
534	438	236	202	0,37
552	447	236	211	0,40
572,5	438	237	201	0,39
587,2	436	237,5	198,5	0,39
599,2	448	237,5	210,5	0,42

mentalement les analogies du comportement des processus de transports pour ce type de composés ioniques dans le solide et dans le liquide.

Il nous paraît dès lors possible de relier la variation du pouvoir thermoélectrique à la fusion à l'augmentation de volume due à l'apparition de défauts, mais ceci nécessite des mesures complémentaires sur l'évolution des chaleurs spécifiques, afin de préciser l'influence de l'interface.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) R. W. CHRISTY, E. FUKUSHIMA et H. T. LI, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 136.
(2) J. DUPUY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 158.
(3) C. WAGNER, *Annal. Phys.*, 3, 1939, p. 639.
(4) A. B. LIDIARD, *Handb. Phys.*, 20, 1957.
(5) P. DUBY et H. H. KELLOG, *J. Electrochem. Soc.*, 111, n° 10, 1964, p. 1181.
(6) R. C. SPOONER et F. E. WETMORE, *Canad. J. Chem.*, 29, n° 9, 1951, p. 777.
(7) M. ABRAHAM, J. DUPUY, J. GUION et J. P. BRENET, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 125.

(*Laboratoire d'Électrochimie
et Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences*, 2, *rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin*).

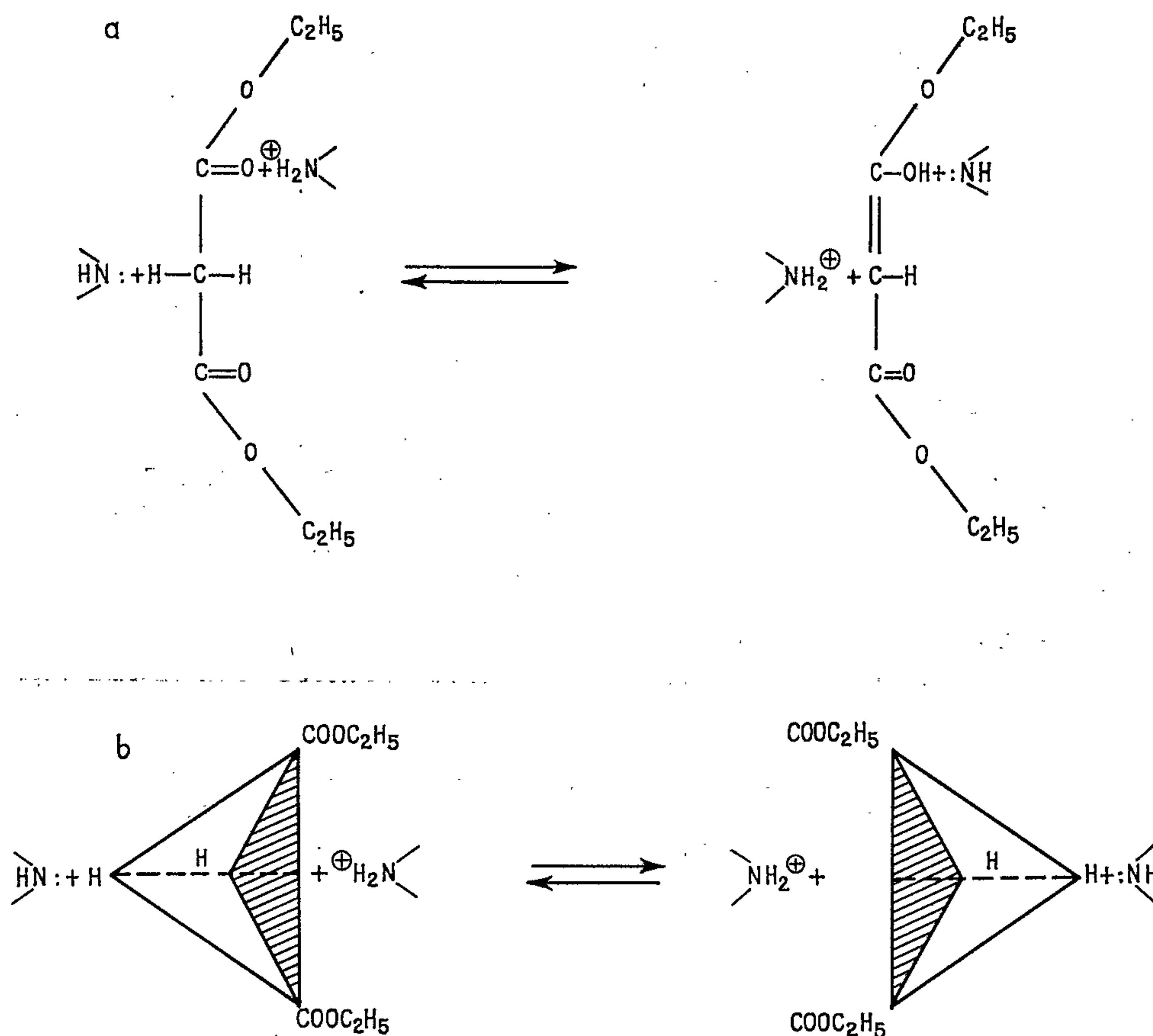
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire d'échanges d'ions intervenant dans le mécanisme de l'effet « push pull ».* Note (*) de M. **Stefan Kinastowski**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons établi à l'aide de la résonance magnétique nucléaire que l'échange d'ions par effet « push pull » peut se produire non seulement par l'intermédiaire d'une forme énol mais aussi directement, avec le CH_2 acide de l'ester malonique et de la méthylène-bis-(méthylsulfone).

Dans une Note précédente ([1]) nous avions établi en utilisant les variations de largeur des raies de résonance magnétique nucléaire, que l'ester malonique $CH_2(COOC_2H_5)^2$ peut échanger les protons mobiles du CH_2 avec la pipéridine et le benzoate de pipéridine selon le mécanisme dit « push pull ». Cet effet peut être interprété de deux façons :

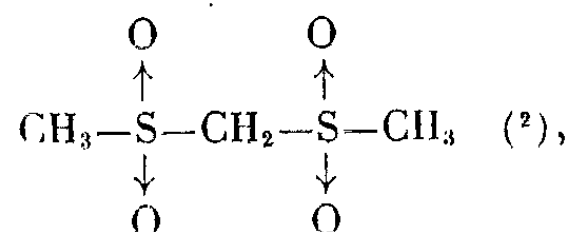
a. par l'intermédiaire d'une forme énolique;

b. par un mécanisme analogue à celui de l'inversion de Walden.



La présente étude, utilisant la résonance magnétique nucléaire, a été entreprise dans le but de confirmer la possibilité de ce second mécanisme. Pour cela il fallait montrer qu'un composé non énolisable pouvait présenter l'effet « push pull ».

Nous avons donc examiné la méthylène-bis-(méthylsulfone)



produit qui n'est pas énolisable.

Ce composé étant solide, nous l'avons examiné en solution (2 mole/l) dans le diméthylsulfoxyde, un de ses rares solvants ([3]).

Technique. — Nous avons utilisé : du diméthylsulfoxyde fraîchement distillé sous vide (colonne à bande tournante); de la pipéridine, distillée sur potasse (conservée en tubes scellés); la méthylène-bis-(méthylsulfone) a été préparée et purifiée d'après ([2]); les opérations ont été effectuées en atmosphère d'azote pur (exempt de CO_2 et de H_2O), dans une boîte à gants.

Les spectres R. M. N. ont été enregistrés sur appareil Varian A 60 (repère interne).

La figure 1 représente la variation de largeur (en hertz) des raies caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 de la méthylène-bis-(méthyl-

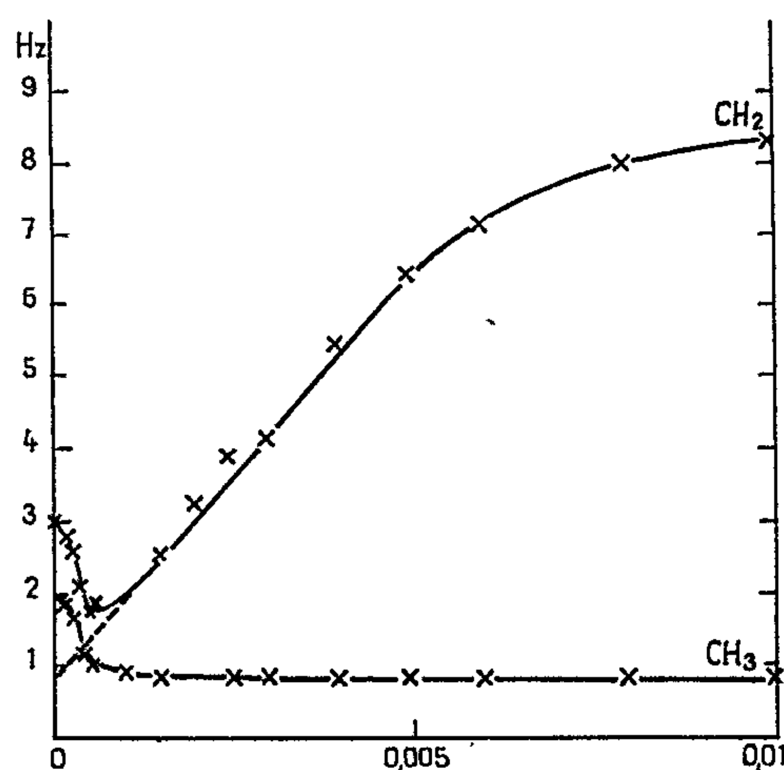


Fig. 1.

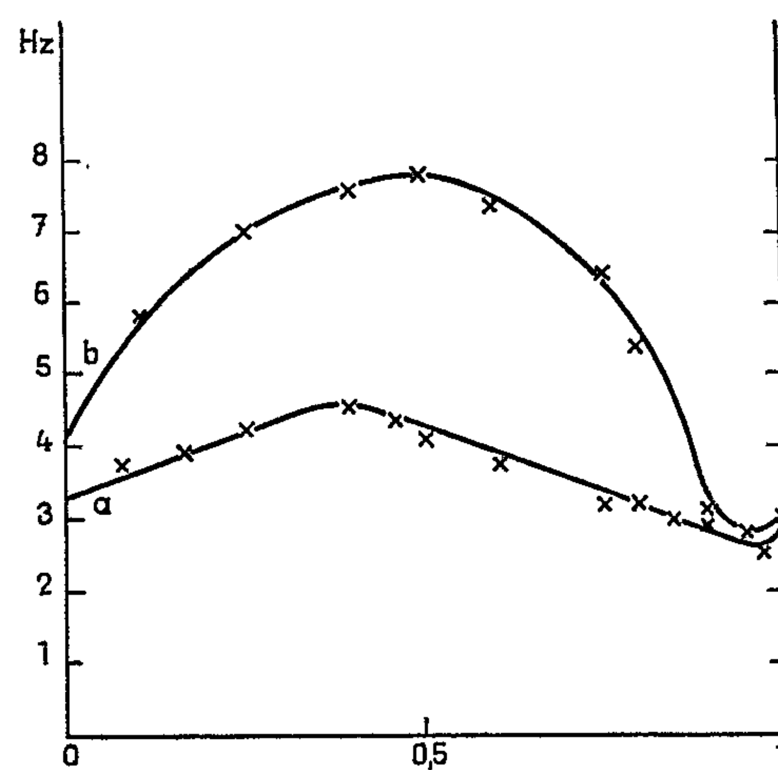


Fig. 2.

Fig. 1. — Largeurs en hertz des raies R. M. N. de CH_2 et CH_3 en fonction de la fraction molaire de $CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$ dans le mélange disulfone + pipéridine.

Fig. 2. — Largeur de la raie CH_2 de $CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$ en fonction de la fraction molaire de benzoate de pipéridine dans le mélange pipéridine + benzoate de pipéridine.

Concentration en (pipéridine + sel).

Courbe (*a*) : C = 0,004 M/l; Courbe (*b*) : C = 0,006 M/l.

sulfone), en fonction de la fraction molaire de pipéridine dans le mélange pipéridine + disulfone.

Pour les faibles concentrations en pipéridine, la largeur des raies CH_2 et CH_3 diminue quand la fraction molaire de pipéridine augmente; en effet, on a supprimé ainsi le couplage à longue distance entre les protons de CH_2 et de CH_3.

Pour les concentrations élevées, la largeur de la raie de CH_3 demeure sensiblement constante (0,8 Hz) tandis que la largeur de la bande CH_2 augmente après être passée par un minimum. L'effet d'élargissement de la raie CH_2 s'explique par l'échange d'ions entre la pipéridine et la méthylène-bis-(méthylsulfone) [(1), (4), (5)]. Cette interprétation se trouve d'ailleurs confirmée par la disparition du couplage à longue distance entre CH_2 et CH_3 signalée plus haut.

Pour étudier plus spécialement l'effet « push pull », nous avons examiné (dans le diméthylsulfoxyde) le système ternaire méthylène-bis-(méthylsulfone) (c = 2 mole/l) + pipéridine + chlorhydrate de pipéridine.

La figure 2 donne deux courbes représentant la largeur de la bande du groupement CH_2 de $CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$ en fonction de la fraction molaire du sel dans le mélange (pipéridine + sel).

On voit nettement un maximum au voisinage de 0,5 mole de sel. Ce maximum est plus accentué pour la concentration 0,006 M/l de (pipéridine + sel) que pour 0,004 M/l de (pipéridine + sel).

Un tel comportement du système considéré s'interprète en admettant que l'intensité de l'échange des ions est :

$$J_1 = K_1\, B.\, A. \quad \text{(dans le système binaire)};$$
$$J_2 = K_2\, B.\, S.\, A. \quad \text{(dans le système ternaire)};$$

B, concentration de la base;
S, concentration du sel;
A, concentration de l'acide (ici $CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$).

En augmentant n fois la concentration de (B + S) on augmente n^2 fois J_2; pour $S = 0$ on a $J_2 = 0$: J_1 augmente donc linéairement.

Conclusions. — 1° Le mélange pipéridine + méthylène-bis-(méthylsulfone) (dissous dans le diméthylsulfoxyde) montre le phénomène d'échange du proton de NH de la pipéridine avec le proton du groupement CH_2 de la disulfone.

2° L'intensité d'échange augmente par effet « push pull » dans le système ternaire.

3° Le rapport J_2/J_1 augmente avec la concentration en (pipéridine + sel).

4° L'effet « push pull » peut se produire non seulement avec les produits énolisables, mais également avec un composé ne présentant pas de forme énol. Dans le cas considéré (sulfone) on peut envisager un seul mécanisme : l'inversion du « type Walden ».

5° On pourrait également penser, sous réserve d'expériences ultérieures, que l'attaque sur le carbone du côté de la base du tétraèdre peut être effectuée non seulement par le groupement OH (⁻) comme dans l'inversion de Walden; mais également par un proton.

(*) Séance du 5 juillet 1965.
(1) S. Kinastowski et Z. Pajak, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.
(2) Bohme et Marx, *Chem. Ber.*, 74, 1941, p. 1672.
(3) A. Domenge, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963 (épuisé).
(4) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.
(5) G. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.

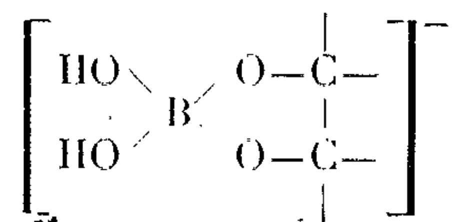
(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Université A. Mickiewicz,
Laboratoire de Chimie organique, Poznan, Pologne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par la méthode de Job d'un complexe borate-phényl-β-D-glucopyranoside.* Note (*) de Mmes **Monique Ahond** et **Simonne Morazzani-Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Application de la méthode de Job à différents mélanges borax-phényl-β-D-glucopyranoside présentant une variation de pouvoir rotatoire lié à la concentration d'un complexe borate-phényl-β-D-glucopyranoside existant dans les mélanges considérés.

Détermination du domaine d'existence de ce complexe.

Les sucres, en solutions aqueuses, sont capables de se complexer avec l'ion borate pour donner un complexe chargé ([1]), de forme



La formation de ces complexes se fait, dans le cas du phényl-β-D-glucopyranoside avec variation du pouvoir rotatoire.

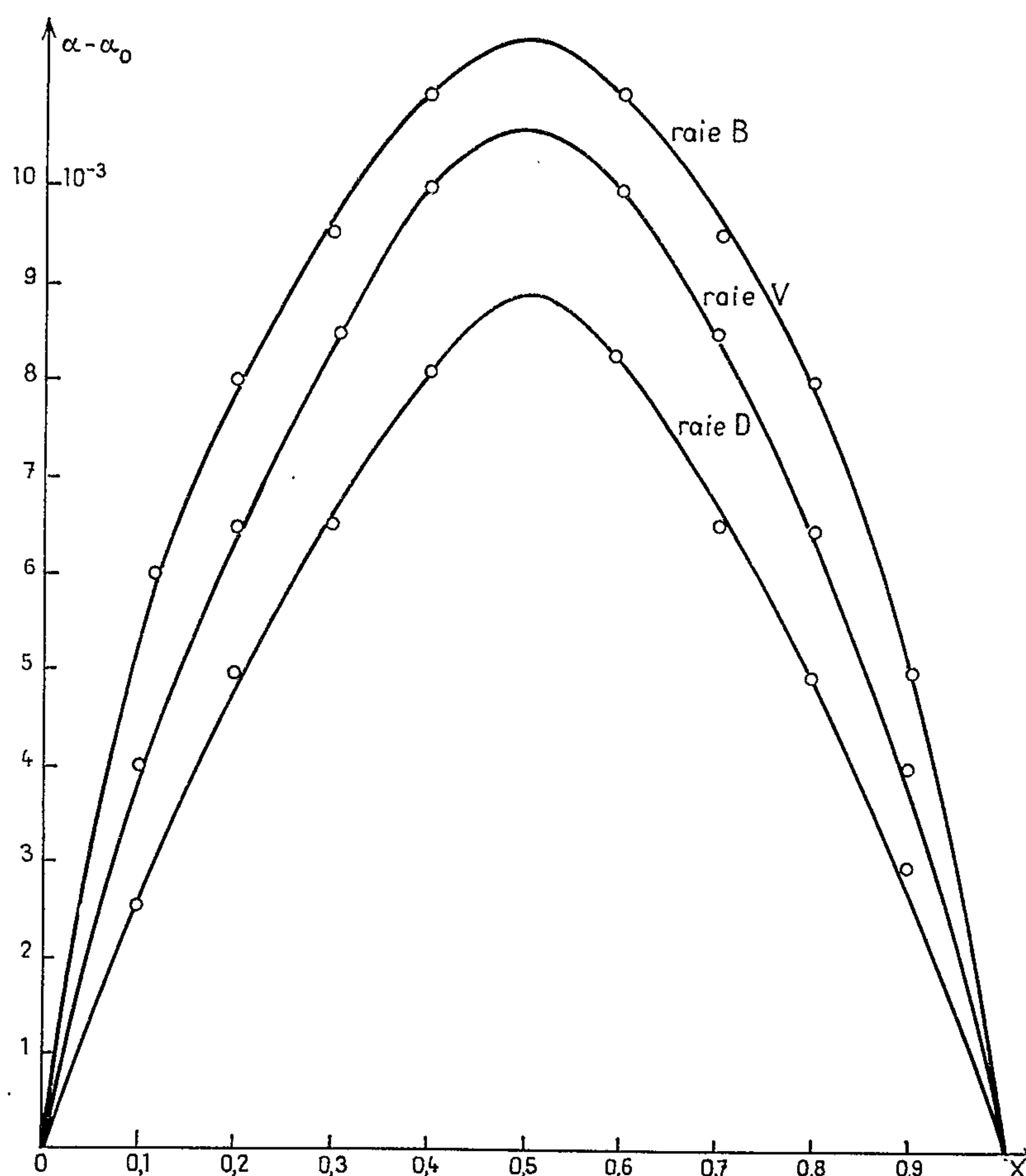


Fig. 1. — Variation du pouvoir rotatoire liée à la concentration du complexe borate-phényl-β-D-glucopyranoside, à pH $\simeq$ 9.

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à l'aide d'un polarimètre électronique Jouan. Les mesures sont faites à $25 \pm 0,05^{\circ}C$. L'erreur est de 1 %.

Considérons les solutions dont le pH est maintenu constant (à $pH \simeq 9$) et contenant :

x cm³ de borax de concentration 0,05 M;

$1 - x$ cm³ de phényl-β-D-glucopyranoside à la même concentration.

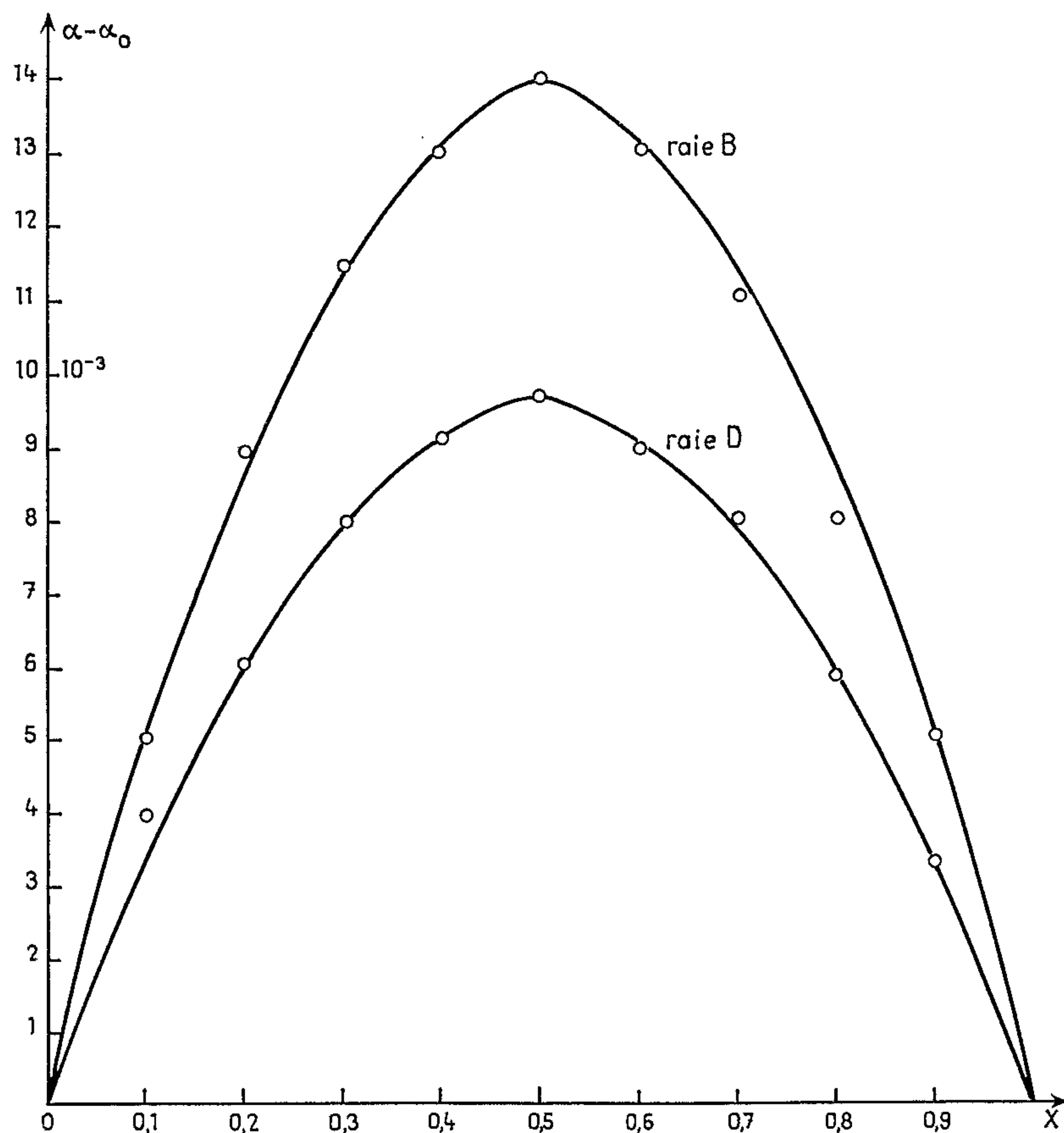


Fig. 2. — Variation du pouvoir rotatoire liée à la concentration du complexe borate-phényl-β-D-glucopyranoside, à $pH \simeq 11$.

La solution de borax n'ayant pas de pouvoir rotatoire, on désigne par α la déviation de la lumière polarisée en fonction de $x : \alpha = f(x)$.

On réalise ensuite des mélanges constitués par x cm³ d'eau et $(1 - x)$ cm³ de phényl-β-D-glucopyranoside et l'on mesure la déviation α_0 de la lumière polarisée en fonction de x.

On trace enfin les courbes $\alpha - \alpha_0 = f(x)$ pour les différentes raies utilisées (*fig.* 1) et l'on obtient un maximum pour $x_M = 0,5$.

P. Job ([2]) a montré que l'abscisse x_M du maximum permet de déterminer l'indice m d'un complexe AB_m (A et B schématisant deux molécules ou ions susceptibles de se complexer) en utilisant la relation $m = (1 - x_M)/x_M$.

Dans le cas présent, nous obtenons donc $m = 1$, le complexe mis en évidence est formé par l'association d'un ion borate et d'une molécule de phényl-β-D-glucopyranoside.

La figure 2 représente les mêmes courbes $\alpha - \alpha_0 = f(x)$ mais à un pH plus élevé (pH $\simeq 11$); la position des maximums n'a pas changé. Enfin, les mêmes séries d'expériences réalisées à des pH < 7 montrent que le complexe ne se forme pas.

Nous pouvons donc conclure à l'existence d'un complexe 1-1 formé entre l'ion borate et une molécule de phényl-β-D-glucopyranoside ce complexe n'existant qu'en milieu alcalin.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) S. Lormeau et M. Ahond, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 505.

([2]) P. Job, *Ann. Chim.*, 6, 1936, p. 97.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes critiques et dimensions moléculaires.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet** et Mlle **Jeanine Berthon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le volume critique molaire d'un composé de la forme $CH_3—(CH_2)_n—X$ ou $[CH_3—(CH_2)_n]_2Z$, se calcule en appliquant une simple règle d'additivité. Si l'on considère le groupement méthyle comme un tout, on doit, semble-t-il, lui attribuer des dimensions de Van der Waals qui varient avec les directions envisagées.

Dans deux Notes précédentes (1) nous avons donné une relation simple qui permet, à partir des seules dimensions moléculaires, de calculer le volume critique des composés dont les molécules planes, ou composées de groupements plans, et possédant deux plans de symétrie, ont une atomicité égale ou supérieure à 3.

Les dimensions des molécules sont calculées à partir des distances interatomiques, des angles que font entre elles les droites joignant les centres des atomes et des rayons de Van der Waals.

Nous avons appelé « cage » élémentaire d'une molécule ou d'un groupement, un prisme droit à base carrée, ou triangulaire, construit avec deux des trois dimensions de cette molécule ou de ce groupement. Chaque groupement faisant partie d'un ensemble, le choix des deux dimensions L et h peut être imposé par l'architecture de la molécule.

Partant de la seule hypothèse que statistiquement, à l'état critique, à toute « cage » occupée correspond une « cage » vide identique, on trouve que le volume critique est donné par les relations :

$$v = L^2 h \qquad (\text{« cage » prisme à base carrée}),$$

$$v = L^2 \frac{h}{2} \qquad (\text{« cage » prisme à base triangulaire}),$$

$$V_c = 2N \sum v,$$

$\sum v$ étant la somme des volumes des « cages » des groupements plans entrant dans la composition de la molécule.

Si, dans la molécule, entrent des groupements non plans, comme CH_3 par exemple, le calcul du volume critique n'est plus aussi simple, mais dans l'expression de ce volume apparaît toujours le facteur 2 qu'introduit l'hypothèse de l'existence simultanée d'une « cage » occupée et d'une « cage » vide identiques.

1. *Volume critique lié au groupement* CH_3. — Les distances minimales entre les atomes de carbone appartenant à des groupements méthyles de deux molécules voisines, sont comprises entre 3,70 et 4,10 Å.

La distance minimale entre deux atomes de carbone de deux molécules d'hexaméthylbenzène est, d'après Lonsdale (2), 4,10 Å et entre deux

atomes de carbone appartenant à deux molécules voisines de l'éthane, 3,70 Å d'après Hendricks. Dans la métaldéhyde chaque groupe méthyle est entouré de huit groupes CH_3, deux sont à 3,90 Å, quatre à 4,03 Å et deux à 4,11 Å.

Ces demi-distances qui peuvent être considérées comme les rayons de Van der Waals du groupement méthyle varient, semble-t-il, suivant les azimuts. Pauling admet pour rayon de Van der Waals du groupement CH_3 *considéré comme un tout* la valeur moyenne : 2 Å.

Dans une Note précédente ([3]) nous avons montré que les relations

$$V_c = \sum v_c \quad \text{et} \quad v_c = 2N\frac{2}{3}R^3, \quad \text{avec} \quad R = [(O-C) + (C-X) + R_X]$$

permettent de calculer, avec une très bonne approximation, les volumes critiques des dérivés monohalogénés du benzène. Dans le cas du

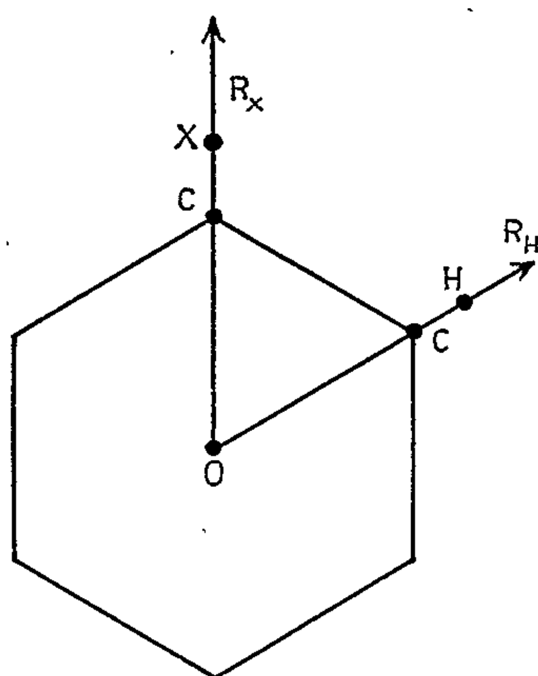


Fig. 1.



Fig. 2.

toluène (*fig.* 1) l'atome X est remplacé par le groupement méthyle considéré *comme un tout*. Le volume critique molaire de ce composé est 315 ± 1 cm³; celui des cinq groupements (C—H) est 214 cm³; celui du groupement ($C-CH_3$) est donc 101 cm³.

La relation précédente permet de calculer R_X, c'est-à-dire R_{CH_3}. On trouve $R_{CH_3} = 2{,}07$ Å.

Cette valeur se confond avec celle qu'on déduit des travaux de Lonsdale.

Si, dans l'éthane (*fig.* 2), on adopte pour dimension du groupement méthyle, suivant l'axe de la molécule, la valeur précédente, on a

$$L = 1{,}54 + 4{,}14 = 5{,}68 \text{ Å}.$$

Le volume critique molaire de l'éthane étant 148 cm³, de la relation $V_c = 2NL^2h$, on tire $\underline{h = 3{,}80 \text{ Å}}$, valeur très voisine de celle que trouve Hendricks comme distance minimale entre les atomes de carbone de deux molécules voisines d'éthane.

L'étude des éthers-oxydes, des thioéthers, des nitriles, etc. permet de retrouver ces résultats.

a. Éthers-oxydes : $(CH_3)_2O$ (*fig.* 3) :

$$(O-C) = 1,41 \text{ Å}, \qquad \alpha = 112° \pm 1,$$
$$L = 2\left[(O-C)\sin\frac{\alpha}{2} + R_{CH_3}\right] = 2(1,17 + R_{CH_3}),$$
$$h = 2R_{CH_3}.$$

Comme $V_c = 170 \text{ cm}^3 \pm 2 = 2NL^2h$:

$$\underline{h = 3,78 - 3,80 \text{ Å}}.$$

b. Thioéthers : $(CH_3)_2S$:

$$(S-C) = 1,82 \text{ Å}, \qquad \alpha = 106°,$$
$$L = 2\left[(S-C)\sin\frac{\alpha}{2} + R_{CH_3}\right] = 2(1,45 + R_{CH_3}),$$
$$h = 2R_{CH_3}.$$

Comme $V_c = 203 \text{ cm}^3 \pm 2 = 2NL^2h$:

$$\underline{h = 3,78 - 3,79 \text{ Å}}.$$

Ces exemples sembleraient montrer que, dans une direction perpendiculaire au plan de la figure, la dimension de CH_3 serait $3,75 \pm 0,05$ Å. L'étude des nitriles confirme encore ce résultat.

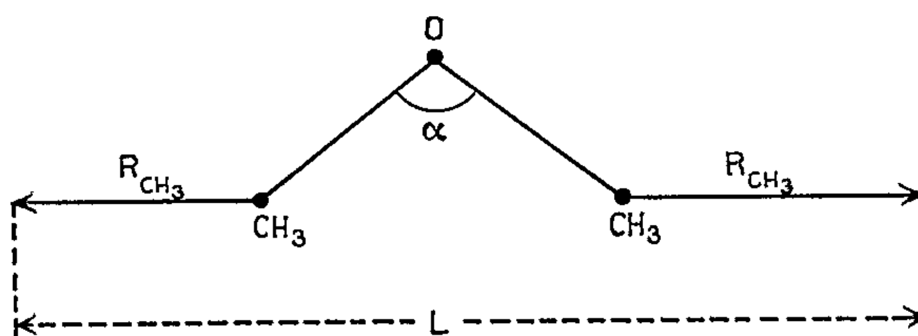


Fig. 3.

2. *Volumes critiques des homologues supérieurs.* — On sait que lorsqu'on passe d'un composé en C_n au composé en C_{n+1} l'accroissement du volume critique qui correspond à l'addition d'un groupement CH_2 est voisin de 60 cm³. Un examen plus attentif des différentes séries (carbures saturés linéaires, monoacides, thioéthers, etc.) montre que cet accroissement moyen est plus voisin de 57,5 cm³.

Comme nous l'avons déjà dit, le groupement CH_2 peut être considéré comme une molécule plane triatomique, dont l'épaisseur, imposée par la structure de la chaîne, est la distance $(C_n - C_{n+2}) = 2,52$ Å. De la relation $V_c = 2NL^2h = 57,5 \text{ cm}^3$, on tire $L = 4,34$ Å.

La distance qui sépare les deux protons du groupement CH_2 étant 1,78 Å, on trouve, pour rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène, 1,28 Å. Cette valeur, légèrement inférieure à celle que nous avons proposée précé-

demment (1,33 Å), est égale à celle qu'on a trouvée pour les atomes d'hydrogène, du benzène et de l'eau, et très sensiblement égale à la valeur 1,29 Å adoptée par Mack ([4]).

Le calcul du volume critique molaire d'un composé d'une série homologue obéit alors à une simple loi d'additivité et ce volume s'obtient en ajoutant au volume critique du premier terme de la série, *n* fois le volume critique du groupement CH_2.

Il semble donc que la connaissance du volume critique d'un composé permette, en appliquant les relations précédentes, de déterminer les rayons de Van der Waals des atomes ou de certains groupements, avec une précision au moins égale à celle que donnent les autres méthodes.

Remarque. — L'addition de groupements CH_2 peut modifier l'angle α dont le sommet est, dans les éthers-oxydes par exemple, le noyau de l'atome d'oxygène.

Dans $(CH_3)_2O$, $\alpha = 112^\circ$; dans $(C_2H_5)_2O$, $\alpha = 108^\circ$.

Il faut, bien entendu, tenir compte de ces variations de α dans le calcul des volumes critiques.

(*) Séance du 5 juillet 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1932.
([2]) Lonsdale, *Proc. Roy. Soc.*, A, 123, 1929, p. 494.
([3]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2805.
([4]) Mack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2141.

(*Collège Scientifique Universitaire, rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes de l'acide violurique et de l'ion cuivrique. Étude en solution.* Note (*) de M. **Jean Lemerle** et Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, transmise par M. Georges Champetier.

Différentes méthodes physicochimiques permettent de mettre en évidence plusieurs complexes de l'acide violurique et de l'ion cuivrique en solution : un monoviolurate et un diviolurate cuivriques aux $pH \leq 5$, un second diviolurate cuivrique aux pH plus alcalins.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que l'acide violurique est un triacide ($pK_1 = 4,35$, $pK_2 = 9,55$, $pK_3 = 13,5$ à $\mu = 1$) et préparé différents violurates de cuivre. Nous poursuivons ce travail par une étude en solution. L'acide violurique forme des complexes cupriques, ils sont mis en évidence par la coloration d'un jaune intense prise par la solution d'acide en présence d'ions Cu^{2+}.

L'existence de plusieurs complexes a pu être mise en évidence par des mesures physicochimiques.

Nous avons tout d'abord effectué le titrage conductométrique d'une solution de $CuSO_4$ par une solution d'acide violurique 2.10^{-2} M ainsi que par une solution de violurate monosodique 4.10^{-2} M et 2.10^{-2} M. On a opéré pour deux concentrations différentes en $CuSO_4$ soit 2.10^{-4} M et 4.10^{-4} M. On observe deux points anguleux respectivement pour 1 et 2 équiv d'acide par rapport à Cu^{2+}.

Nous avons ensuite déterminé les courbes de titrage de différents mélanges d'acide violurique et de $CuSO_4$, la force ionique μ étant maintenue constante et égale à 1.

Dans chacun des mélanges, la concentration en cuivre est constante et égale à 10^{-3} M. Plus le rapport (acide/cuivre) croît, plus les courbes de titrage sont décalées vers les pH acides. On observe pour le mélange 1 mole acide-1 mole $CuSO_4$ une première inflexion au voisinage de pH 5 pour 1 équiv. OH^-/Cu^{2+}; avant la seconde inflexion, aux environs de 2,6 équiv une phase insoluble se forme dans la solution. Pour le mélange 2 moles acide-1 mole $CuSO_4$, la courbe de titrage présente également au voisinage de pH 5 une première inflexion pour 2 équiv OH^-/Cu^{2+} et aux environs de pH 8 une seconde inflexion pour 4 équiv OH^-/Cu^{2+} on observe alors une faible précipitation au sein de la solution titrée. On peut donc penser que les zones de formation des complexes de l'acide violurique et de l'ion Cu^{2+} se situent au voisinage de pH 5 et 8.

Pour corroborer les résultats précédents, on a préparé deux séries de solutions de concentration constante en acide violurique et $CuSO_4$, ajustées à différents pH ($3 < pH < 10,30$) à l'aide de soude ou d'acide et l'on a déterminé leur spectre d'absorption. Dans l'ultraviolet, les spectres sont comparables à celui de l'acide seul, au même pH. Toutefois, à partir de 3 700 Å, en allant vers le visible, ils se modifient de la façon suivante :

Mélange 1 *mole acide*-1 *mole* $CuSO_4$. — On aperçoit pour $\lambda = 4150$ Å un maximum d'absorption, il augmente régulièrement en fonction du pH jusqu'à pH 5 mais la formation de précipités ne permet pas une étude des solutions plus alcalines.

Mélange 2 *moles acide*-1 *mole* $CuSO_4$. — En faisant varier le pH de 3,40 à 10,28, on observe pour la même longueur d'onde 4150 Å un maximum qui croît également de façon régulière en fonction du pH jusqu'à pH 5 ensuite, l'alcalinité augmentant, ce maximum disparaît et le spectre

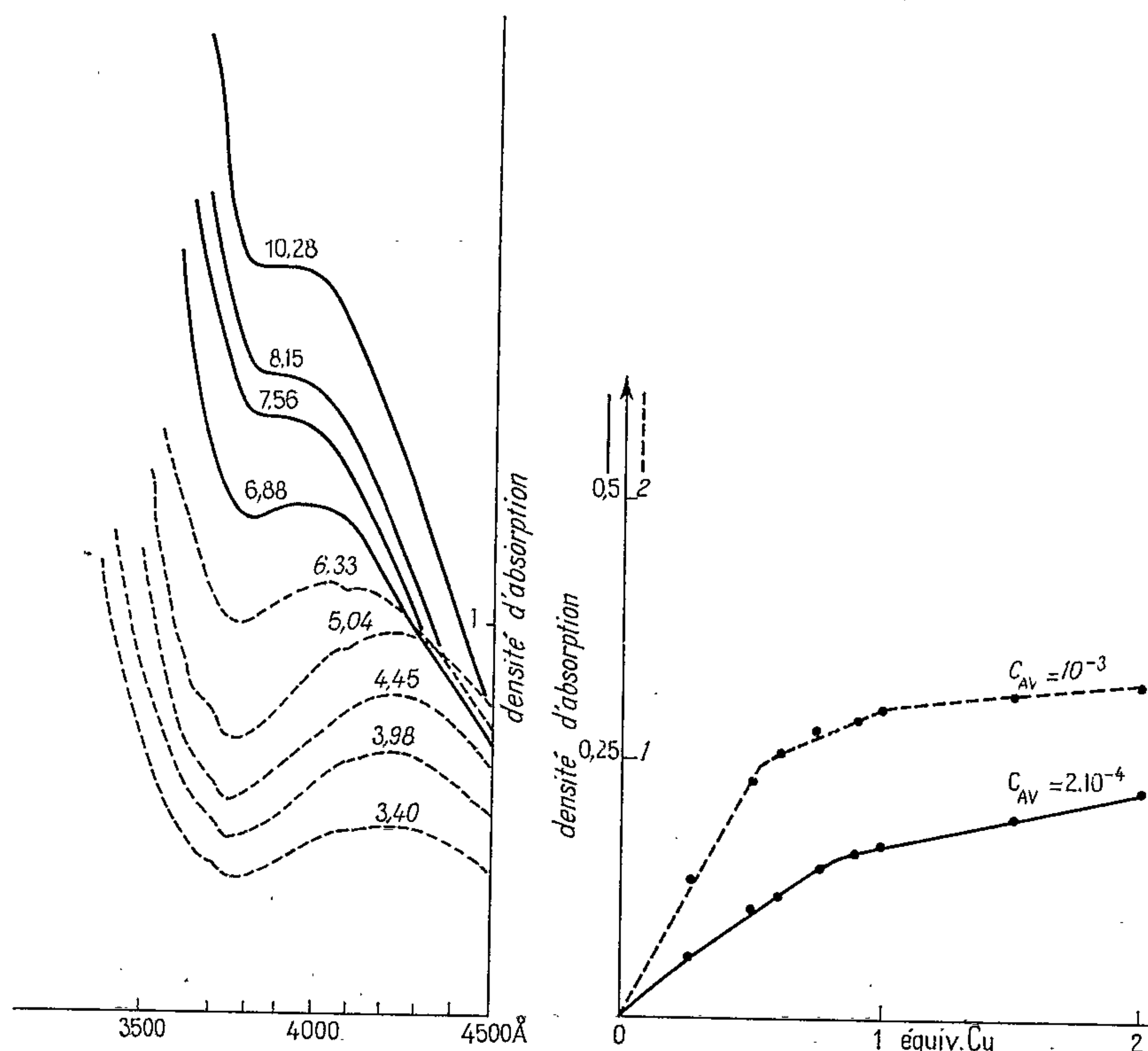


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre du mélange 2 moles acide violurique-1 mole $CuSO_4$ à différents pH ($C_{AV} = 10^{-3}$, $c = 1$ cm).

Fig. 2. — Titrage spectrophotométrique de l'acide violurique par $CuSO_4$ ($c = 1$ cm).

présente alors un épaulement entre 3700 et 3900 Å (*fig.* 1), la solution initialement jaune, ayant pris une teinte verte.

Pour $\lambda = 4150$ Å l'absorption croît linéairement avec le pH jusqu'à pH 5, puis se palie, aussi bien dans le cas du mélange équimoléculaire que dans celui contenant un excès d'acide. Toutefois, pour une même concentration en cuivre, l'absorption est sensiblement double dans ce dernier cas ce qu'on peut interpréter soit par la formation d'un diviolurate cuivrique, soit par la présence de deux complexes de domaine d'absorption voisine : vraisemblablement un mono et un diviolurate cuivriques. Dans le cas du mélange 2 moles acide-1 mole $CuSO_4$, dans une zone de pH comprise entre 3 et 10 et dans le domaine spectral correspondant à l'épaulement déjà mentionné,

l'absorption croît proportionnellement avec le pH, ce qui permet d'envisager la formation d'un autre complexe.

Nous avons précisé l'existence de ces complexes en effectuant tout d'abord en milieu tampon acétique, pH 5,2, un titrage spectrophotométrique de solutions de concentration constante en acide violurique, mais variable en $CuSO_4$. Nous avons opéré à plusieurs concentrations en acide 10^{-3} M, 5.10^{-4} M, 4.10^{-4} M, 2.10^{-4} M et 10^{-4} M.

Nous avons déterminé le spectre de chaque solution. Tous les spectres présentant un maximum vers 4150 Å, nous avons alors tracé, pour cette même longueur d'onde, la courbe donnant les variations de l'absorption en fonction du nombre d'équivalents de Cu^{2+} par rapport à l'acide. Cette courbe présente deux points anguleux respectivement pour 0,5

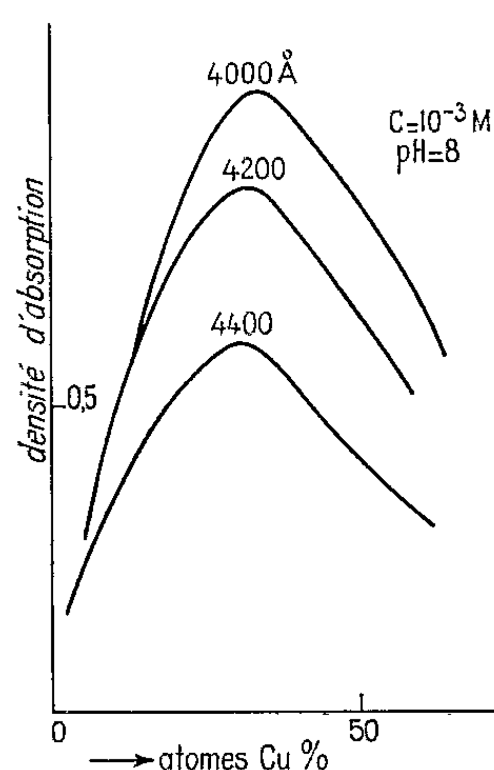


Fig. 3. — Solutions équimoléculaires d'acide violurique et de $CuSO_4$ (e = 1 cm).

et 1 équiv Cu^{2+}, puis tend à se palier (*fig.* 2). A partir de la concentration 2.10^{-4} M, seul le second point anguleux est net. Au voisinage de pH 5, on peut donc supposer la coexistence en solution d'un monoviolurate et d'un diviolurate cuivrique et confirmer ainsi les résultats précédents. Il n'a malheureusement pas été possible de faire un titrage spectrophotométrique similaire, en milieu tampon pH 8, à cause de la formation de précipités.

Nous avons fait appel alors à une méthode générale d'étude des complexes, la méthode des variations continues [2]. Les mesures ont été faites sur des solutions tamponnées aux pH 5 et 8, zones de formation des différents complexes.

La méthode des variations continues, appliquée à l'absorption lumineuse, donne pour les solutions équimoléculaires d'acide et de $CuSO_4$, tamponnées à pH 5,2, des courbes présentant un maximum peu accusé au voisinage de 50 % en cuivre. La position de ce maximum se déplace légèrement vers de plus faibles pourcentages, quand on fait varier λ et la concentration. On a une nouvelle preuve de la coexistence des deux complexes précédents.

Dans le tampon Robinson et Britton, pH 8, les courbes présentent un maximum très net pour 32 % de cuivre, indépendamment de λ et de la concentration, nous prouvons ainsi l'existence d'un diviolurate cuivrique, pratiquement seul dans ce domaine (*fig.* 3).

Ces différentes méthodes mettent donc en évidence :

— à pH $\leq$ 5, un monoviolurate et un diviolurate cuivriques;

— un second diviolurate cuivrique stable à pH 8.

Les courbes de titrage potentiométrique peuvent s'interpréter de la façon suivante, AH_3 désignant la molécule d'acide violurique.

— Courbe 1 mole acide-1 mole $CuSO_4$: La première inflexion, au voisinage de pH 5, correspondrait à la formation d'un monoviolurate cuivrique.



$$AH_3 + Cu^{2+} + OH^- \rightarrow |(AH_2)\,Cu|^+ + H_2O;$$

— Courbe 2 moles acide-1 mole $CuSO_4$: La première inflexion, située dans même zone de pH, s'interpréterait par la formation d'un diviolurate cuivrique



$$2\,AH_3 + Cu^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow |(AH_2)_2Cu| + 2\,H_2O$$

qui correspond au composé cristallisé $(C_4H_2O_4N_3)_2$ Cu, 4 H_2O déjà isolé. En effet, une solution 5.10^{-4} M, de ce sel, ajustée à $\mu = 1$, a été titrée en retour par HCl. On obtient une courbe coïncidant avec celle déterminée précédemment à partir du mélange 2-1, à la même concentration, l'origine de la première courbe (pH 5,04) correspondant au premier point d'équivalence de la courbe du mélange.

La seconde inflexion à pH 8 peut s'interpréter par la formation d'un deuxième diviolurate



$$|(AH_2)_2Cu| + 2\,OH^- \rightarrow |(AH)_2Cu|^{2-} + 2\,H_2O$$

mis en évidence par la méthode des variations continues. Bien que $pK_2 = 9{,}55$ pour l'acide violurique, ce serait l'anion bivalent qui se complexerait au cuivre à pH 8, comme l'indique le spectre d'absorption.

Quand l'acide est en plus grand excès dans le mélange, la courbe de titrage peut s'interpréter de façon similaire, la dernière inflexion correspondant à la neutralisation de la deuxième fonction acide de l'acide violurique en excès.

En résumé, l'acide violurique qui complexe les métaux lourds forme, en particulier, plusieurs complexes avec le cuivre. A pH 5, coexistent un monoviolurate et un diviolurate cuivriques, le premier étant condensé comme le montre le décalage des courbes de titrage en fonction de la dilution. Ces composés subsistent encore en milieu acide, leur solution gardant une coloration jaune. Aux pH plus alcalins, prend naissance un second diviolurate cuivrique.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) S. VALLADAS-DUBOIS et J. LEMERLE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 145.
(2) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

(*Laboratoire de Chimie P.C.B. IV, Bâtiment F, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la susceptibilité magnétique du fer pur et d'alliages fer-silicium avec détermination du diagramme de phases* Fe-Si *entre* 0 *et* 10 % *at. de silicium.* Note (*) de M. **Erich Übelacker**, transmise par M. Louis Néel.

On mesure la susceptibilité magnétique du fer pur et d'alliages Fe-Si entre 0,4 et 9,25 % at. de silicium. Le fer γ ne suit pas la loi de Curie-Weiss. Dans le cas d'une surfusion très importante, on observe une transformation directe du fer liquide en fer γ. Par les mesures magnétiques et l'analyse thermique différentielle, on obtient le tracé du diagramme Fe-Si entre 0 et 10 % at. de silicium.

La susceptibilité spécifique est mesurée à l'aide d'une balance magnétique à pendule vertical récemment construite à l'IRSID. La méthode de mesure est exposée dans une Note précédente ([1]). Dans notre appareil, la force F appliquée à l'échantillon est compensée par un système ferrodynamique. Il en résulte la relation

$$\chi = \frac{K}{m} I^2$$

(k, constante; m, masse de l'échantillon; I, courant de compensation; χ, susceptibilité).

La balance est automatiquement maintenue à sa position d'équilibre et le courant de compensation correspondant à cette position est enregistré en fonction de la température.

On trouve, sur la figure 1, la courbe $(1/\chi)/T$ (T, température) du fer pur. Les phases δ et liquide suivent bien la loi de Curie-Weiss. Le fer γ ne suit pas exactement cette loi, ce qui confirme le travail récent de R. Kohlhaas et H. Lange ([2]). On trouve, pour le fer δ, une température de Curie paramagnétique θ_p de $780 \pm 20°C$ et un moment effectif M_{eff} de $3,3 \pm 0,1\ \mu_B$. Pour le fer liquide, θ_p est de $-127 \pm 20°C$ et $M_{eff} = 4,38 \pm 0,05\ \mu_B$. Sur une dizaine d'essais portant sur le fer pur, on a toujours observé des surfusions importantes. Pour neuf essais, la surfusion cesse entre 1320 et 1350°C et le fer passe par la phase δ avant de se transformer en γ, en concordance avec ([1]) et ([2]). Dans un cas (*fig.* 1), la surfusion cesse à 1290°C et l'échantillon se transforme directement en γ.

La méthode d'exploitation des mesures de χ pour la détermination des diagrammes de phases, a été exposée dans deux Notes précédentes [([3]), ([4])]. La figure 1 montre la courbe $(1/\chi)/T$ d'un alliage Fe-Si à 2,8 % at. de silicium, avec les passages des limites de phases $\alpha/(\alpha+\gamma)$, $(\alpha+\gamma)/\gamma$, $\gamma/(\gamma+\delta)$, $(\gamma+\delta)/\delta$, $\delta/(\delta+l)$, $(\delta+l)/l$. A partir de 2,6 % at. de silicium, les courbes $(1/\chi)/T$ pour la phase γ deviennent linéaires. La figure 2 montre le domaine à deux phases $\gamma+\delta$ déterminé directement par les températures de transformation (points) et par la méthode des

isothermes de χ (cercles). La teneur maximale en Si de la limite $(\gamma + \delta)/\delta$ est de 3,8 % at. de silicium à 1 150°C. Dans les deux travaux les plus récents [(5), (6)] sur cette partie du diagramme, on trouve 4,2 % à 1170°C (5) et 3,5 % à 1115°C (6). La chaleur de transformation γ/δ du fer pur calculée à l'aide des limites $\delta/(\gamma+\delta)$, $(\gamma+\delta)/\gamma$ pour $c_{Si} \to 0$ (c_{Si}, fraction molaire de silicium) est de l'ordre de 300 cal/at-g, ce qui est en accord avec la valeur calorimétrique de 263 ± 70 cal/at-g (7).

Sur la figure 2, on trouve aussi le tracé proposé du solidus et du liquidus entre 0 et 10 % at. de silicium (croix : analyse thermique; points : analyse

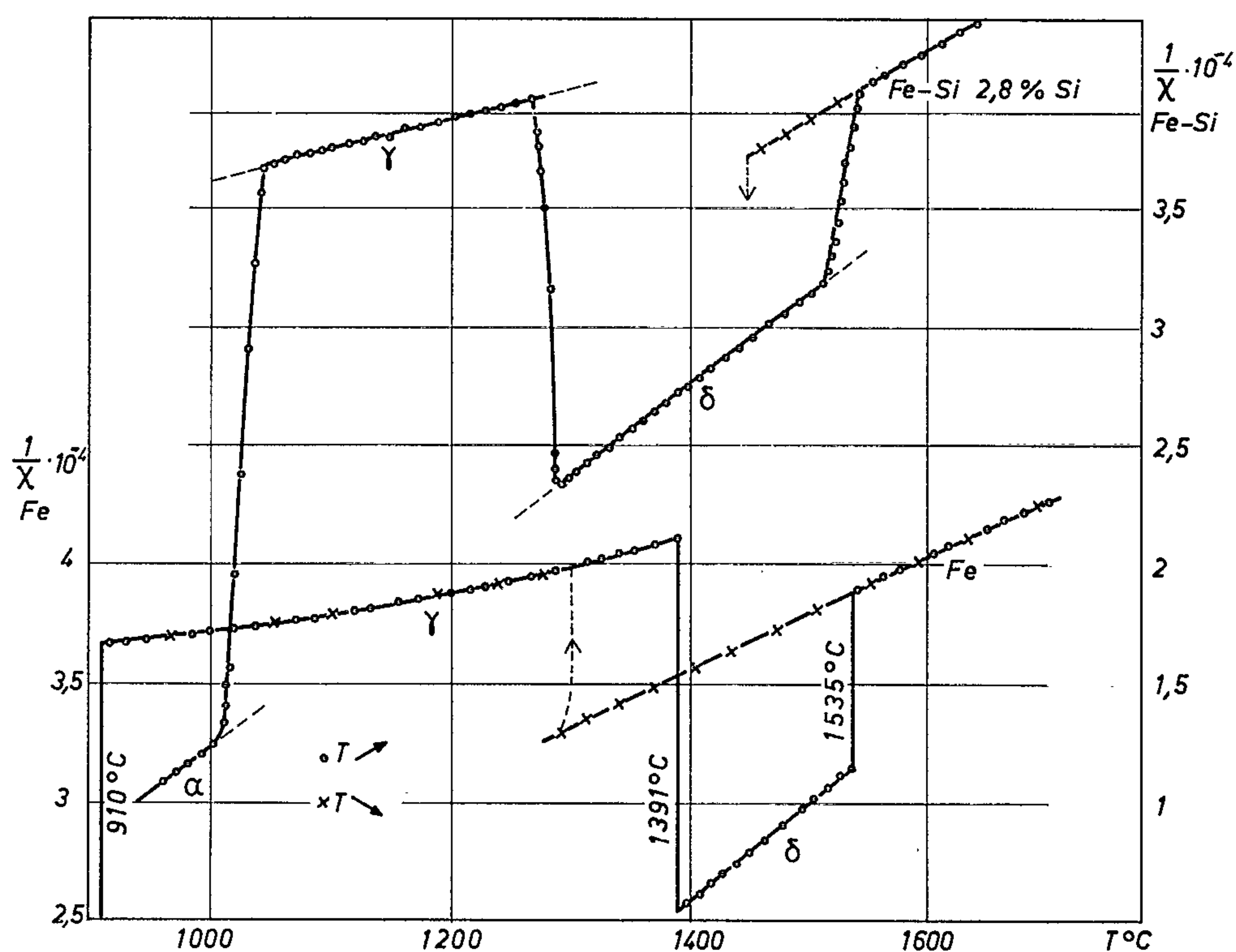


Fig. 1.

magnétique). Le tracé du solidus est déduit de celui du liquidus (obtenu par analyse thermique différentielle) par la connaissance des écarts $\Delta T = T_{liq} - T_{sol}$ donnés par analyse magnétique.

Pour contrôler le diagramme, on calcule la chaleur de fusion du fer pur à partir du solidus et du liquidus : on trouve, pour c_l, $c_s \to 0$ ($c_{l,s}$, fraction molaire de silicium au liquidus, solidus) l'ordre de grandeur de la valeur calorimétrique de 3,3 kcal/at-g (7).

L'énergie élastique σ par atome-gramme de silicium [(8), (9)] peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\sigma = RT_{Fe}\left[\ln\frac{c_l}{c_s} - \left(1 - \frac{T_{Si}}{T_{Fe}}\right)\frac{L_{Si}}{RT_{Si}}\right] \qquad \text{pour} \quad c_l,\ c_s \to 0$$

(T_{Fe}, température de fusion du fer; T_{Si}, température de fusion du silicium; L_{Si}, chaleur de fusion du silicium). On trouve $\sigma = 413$ cal/at-g de silicium, du même ordre de grandeur que la valeur théorique

$$\sigma = 2RT_{Fe}\left(\frac{\delta}{0,15}\right)^2 = 969 \text{ cal/at-g de silicium}$$

[δ, facteur de taille $(r_{Si} - r_{Fe})/r_{Fe}$; $r_{Si,Fe}$, rayon des sphères atomiques pour coordinance 12 ([10])].

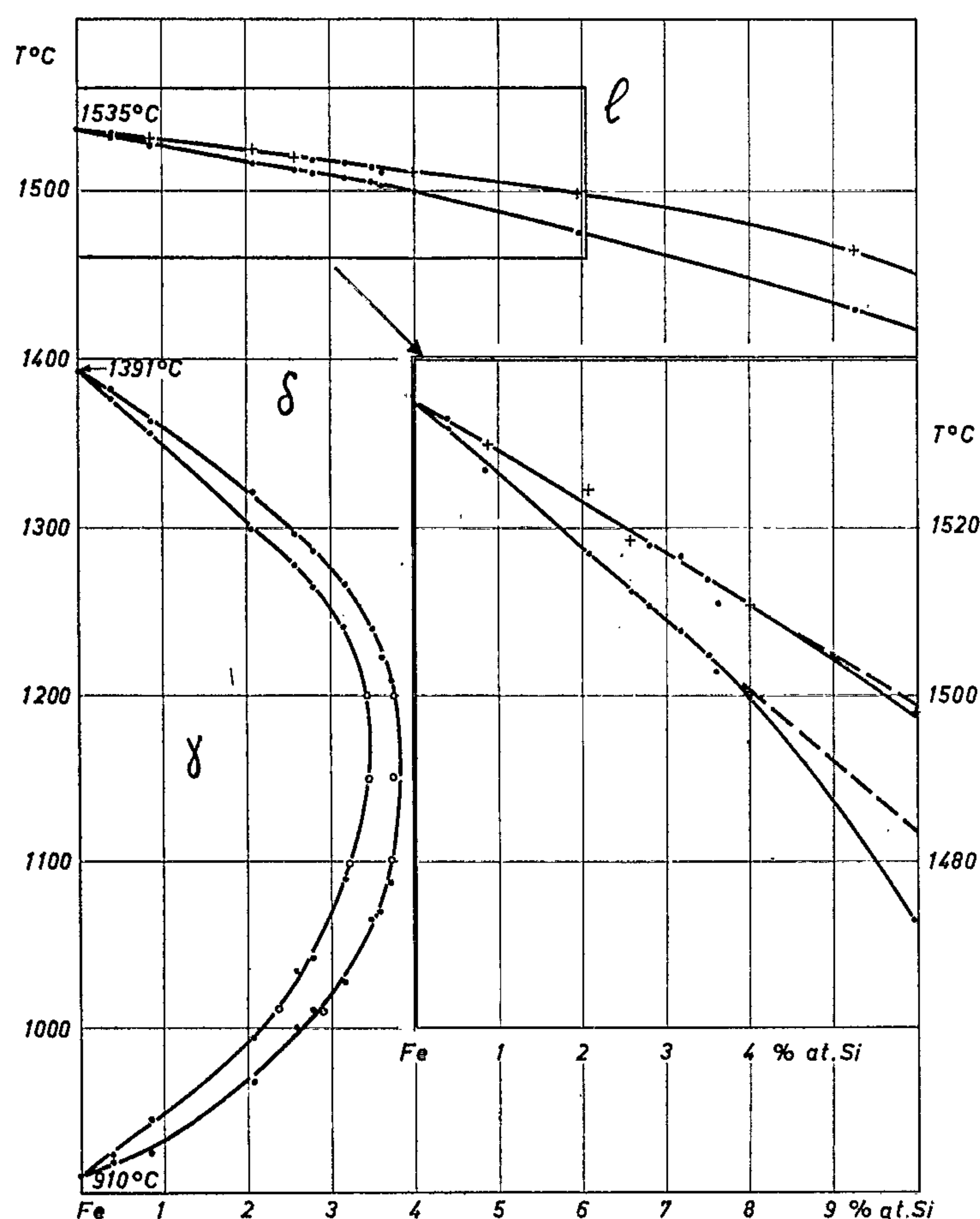


Fig. 2.

Entre 0 et 15 % at. de silicium, le solidus et le liquidus s'écartent l'un de l'autre. Cet écartement est maximal à 15 % at. de silicium. Entre 15 et 25 % at. de silicium, les deux limites de phases se rapprochent.

Les températures de Curie paramagnétiques de la phase liquide et de la phase α se rapprochent entre 0 et 25 % de silicium. Un travail en cours analysera plus précisément la partie du diagramme entre 10 et 50 % de silicium.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) E. WACHTEL et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2382.
(2) R. KOHLHAAS et H. LANGE, *Z. angew. Phys.*, 18, 1965, p. 453.
(3) E. WACHTEL, G. URBAIN et E. ÜBELACKER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2470.
(4) A. FERRIER, E. ÜBELACKER et E. WACHTEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5424.
(5) J. CRANGLE, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 1954, p. 151-154.
(6) G. G. BENTLE et W. P. FISHEL, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 1345.
(7) A. FERRIER et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.
(8) C. WAGNER, *Acta Met.*, 2, 1954, p. 242.
(9) J. FRIEDEL, Cf. *Symposium on rare metals*, décembre 1957, Indian Inst. of metals, Calcutta.
(10) J. D'ANS et E. LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag, 1949, p. 190.

(*IRSID*, 185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réduction polarographique d'une série d'α-halodiesters.*

Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Mylène Bréant** et M. **Jean Fantino**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une série d'α-halodiesters a été réduite sur électrode à gouttes de mercure. La réduction fait intervenir deux électrons. Les produits de la réduction sont les diesters saturés. La facilité de réduction décroît lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne augmente, puis se stabilise.

Au cours de la réduction polarographique de diesters α-bromés, en milieu non tamponné (conditions opératoires A, tableau III), nous constatons une prévague d'absorption, quelques centaines de millivolts, avant la vague de diffusion (*fig.* 1). En milieu acide cette prévague disparaît.

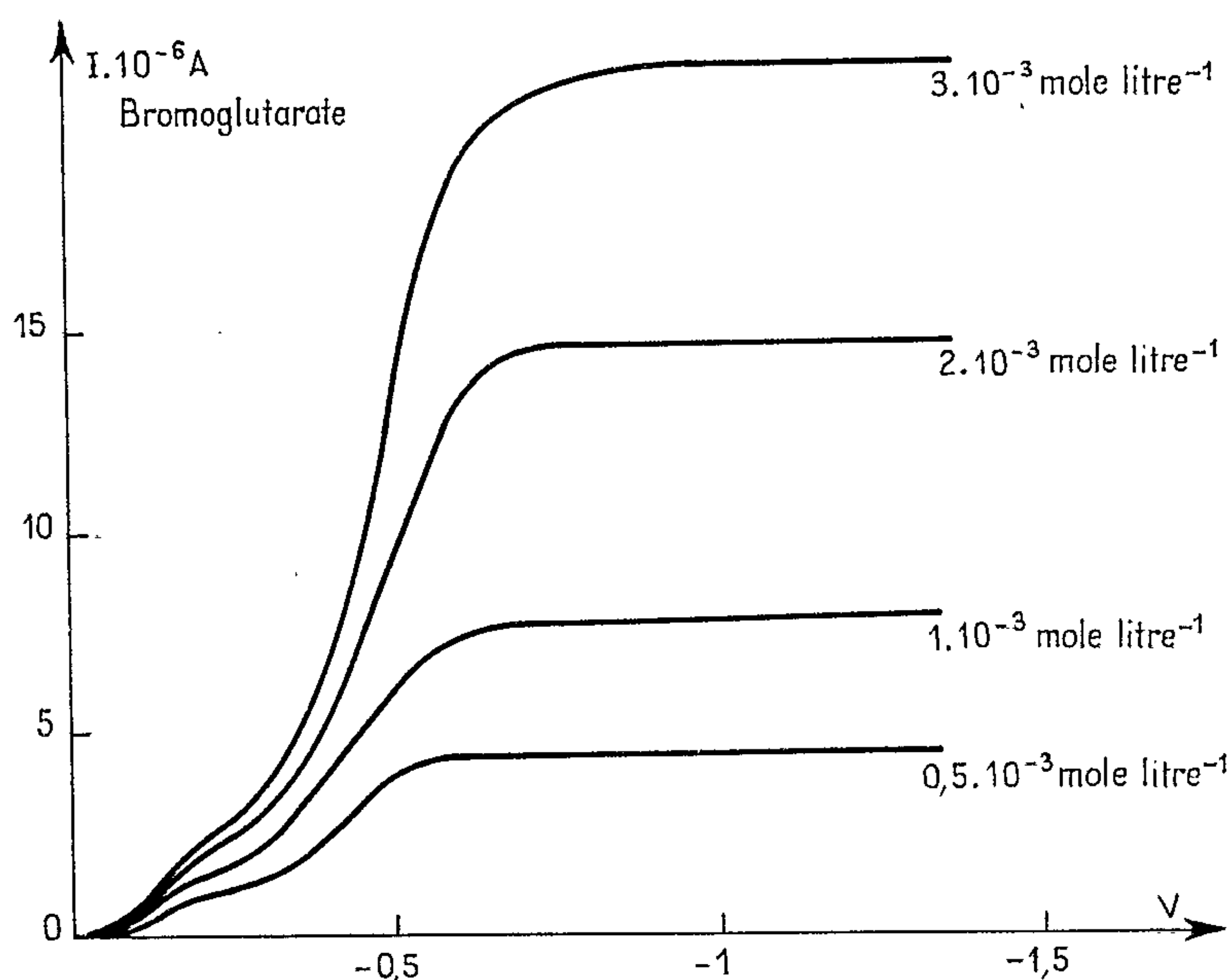


Fig. 1. — Courbes Intensité-Potentiel (conditions opératoires A, tableau III).

La nature de cette prévague est confirmée par les observations suivantes qui sont caractéristiques des vagues d'absorption ([5]) :

1° La hauteur de cette prévague varie peu avec la concentration du diester bromé (*fig.* 2).

2° La courbe $I = f(\log p_{\text{mercure}})$ a une pente = 1 pour cette prévague, alors que pour la vague de diffusion, cette pente est de 0,5.

3° Lorsque la température croît, les potentiels de demi-vague se déplacent vers les potentiels négatifs. C'est l'inverse pour la vague de diffusion.

Nous constatons une variation continue de $E_{1/2}$ de la vague de diffusion lorsque le pH décroît :



$$\text{pH } 5,74 : \quad E_{\frac{1}{2}} = -0,405 \text{ V}, \qquad \text{pH } 1,3 : \quad E_{\frac{1}{2}} = -0,23 \text{ V}$$

pour l'α-bromoglutarate d'éthyle.

Les ions $H^{\oplus}$ interviennent en effet dans la réaction globale

$$RBr + 2e^{\ominus} + H^{\oplus} \rightarrow RH + Br^{\ominus}.$$

Les α-bromodiesters se réduisent plus facilement que les α-bromoesters simples (conditions opératoires B, tableau III). Même lorsqu'il y a quatre

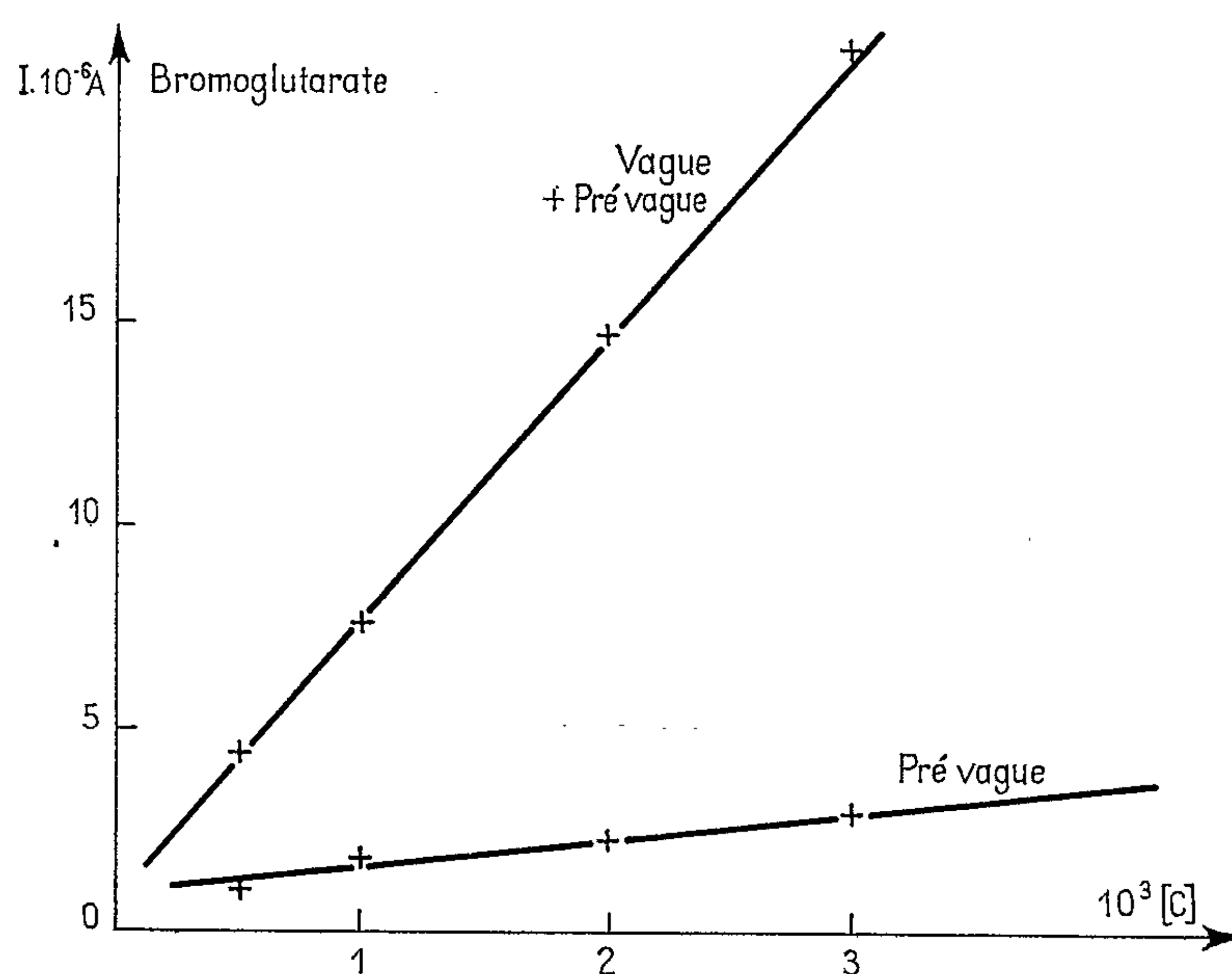


Fig. 2. — Hauteur de vagues en fonction de la concentration.

groupements CH_2 entre la deuxième fonction ester et l'atome de carbone porteur d'halogène, la réduction est plus facile que pour l'α-bromopropionate d'éthyle. Cette facilité de réduction n'est donc pas due à l'effet inductif du deuxième groupement ester, mais doit dépendre de la solvatation.

On constate d'ailleurs une stabilisation du potentiel de demi-vague vers — 0,220 V à partir du bromoglutarate d'éthyle. Dans le cas des halogénures d'alcoyles, la réduction est facilitée par l'allongement de la chaîne [(2), (3), (4)].

TABLEAU I.

Nombre d'électrons échangés.

Ester éthylique.	Potentiel de travail (V).	Quantité.	$i_0 - i_{rés}$ (mA).	Nombre théorique de coulombs correspondant à 2 électrons.	Nombre trouvé.	Nombre d'électrons.
Bromomalonate ..	−0,5	3.10^{-5} M	9,6	5,78	5,34	1,85
Bromosuccinate...	−0,6	3.10^{-5} M	6,52	5,78	5,17	1,79
Bromoglutarate...	−0,6	3.10^{-5} M	7,5	5,78	5,59	1,94
Bromadipate.....	−0,6	3.10^{-5} M	7,4	5,78	5,60	1,94
Bromopimélate...	−0,6	3.10^{-5} M	9,02	5,78	5,38	1,86

TABLEAU II.

Points de fusion des dihydrazides.

Diester α-bromé.	Dihydrazide du produit de réduction (*a*).	Dihydrazide à partir de diester pur (*b*).	Mélange des dihydrazides (*a* + *b*).	Litt. (⁶).
Bromosuccinate	172°,5	172°,5	172°,5	167°,5
Bromadipate	183	182,5	183	182,5

Pour le bromomalonate d'éthyle en milieu LiCl, HCl, le potentiel de réduction est supérieur au potentiel d'oxydation du mercure en présence d'ions chlorures, il est nécessaire de passer en milieu $LiClO_4$, $HClO_4$.

Les diesters α-chlorés sont également plus faciles à réduire que les monoesters α-chlorés (conditions D, tableau III).

TABLEAU III.

Conditions opératoires.

	A.	B.	C.	D.
Diester α-bromé	$0,5.10^{-3}$ M à 3.10^{-3} M	10^{-3} M	10^{-1} M	-
Diester α-chloré	-	—	—	10^{-3} M
LiCl	10^{-1} M	10^{-1} M	10^{-1} M	-
Chlorure de tétrabutylammonium	-	—	—	$0,5.10^{-1}$ M
HCl	-	$0,5.10^{-1}$ M	4.10^{-1} M	-
Gélatine (%)	0,02	0,02	--	0,02
Solvant. Alcool (%)	20	80	60	80
Solvant. Eau (%)	80	20	40	20

Sur une quantité déterminée de diester halogéné (3.10^{-5} mole), la coulométrie à potentiel contrôlé nous a permis de mesurer le nombre de coulombs nécessaires à la réduction :

$$Q = \int_0^{\infty} i\,dt = \frac{i_0 - i_{\text{résiduel}}}{2,3\,A},$$

A est la pente de la droite

$$\log(i - i_{résiduel}) = f(t).$$

Nous pouvons donc affirmer que la réduction s'effectue par deux électrons comme von Stackelberg et W. Stracke l'avaient signalé pour les dérivés halogénés ([1]).

Sur une nappe de mercure, nous réduisons une solution à 10^{-1} mole/l de diester α-bromé (conditions opératoires C, tableau III). Après réduction totale, extraction à l'éther, évaporation du solvant, nous traitons le résidu durant 8 h à 130° avec de l'hydrate d'hydrazine. Les dihydrazides sont recristallisés dans le mélange eau-alcool à 80 %. Les points de fusion sont donnés dans le tableau II.

Le tableau IV précise la pureté des α-halodiesters utilisés et les potentiels de demi-vague.

TABLEAU IV.

Résultats.

Ester éthylique α-halogéné.	Halogène % calculé.	Halogène % trouvé.	Conditions opératoires.	$E_{1/2}$ E. C. S. (volts).
Bromomalonate	33,45	33,45	B	?
			$LiClO_4-HClO_4$	+0,080
Bromosuccinate	31,55	31,25	B	−0,175
			$LiClO_4-HClO_4$	−0,203
Bromoglutarate	29,95	30,2	B	−0,220
Bromadipate	28,4	28,35	B	−0,215
Bromopimélate	27,05	26,90	B	−0,215
Bromopropionate	44,1	44,15	B	−0,49
Chlorosuccinate	17,0	16,95	D	−1,41
Chloroglutarate	15,95	16,45	D	−1,475
Choradipate	15,01	15,55	D	−1,52
Chloropimélate	14,15	14,20	D	−1,52

(*) Séance du 5 juillet 1965.

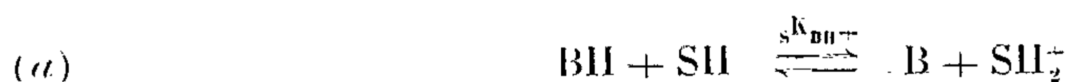
([1]) M. VON STACKELBERG et W. STRACKE, *Z. Elektrochem.*, 53, 1949, p. 118.
([2]) P. FEDERLIN, F. MEZIOU et S. PIEKARSKI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1349.
([3]) P. FEDERLIN, F. MEZIOU et S. PIEKARSKI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1394.
([4]) S. PIEKARSKI, F. MEZIOU et P. FEDERLIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 151.
([5]) I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, 2e éd., 1952, Interscience Publishers, New York, p. 256.
([6]) G. GARONA, *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 189.

(*Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination des constantes de dissociation de l'amino-2 éthanol-1 dans des solvants hydroxylés.* Note (*) de MM. **Jean Belin** et **Gérard Douheret**, présentée par M. Paul Pascal.

Le couple : électrode de verre-électrode de référence au calomel saturé, auquel il est souvent fait appel du fait de sa commodité d'emploi dans les solvants hydroorganiques ou même non aqueux, ne permet souvent de déterminer que des valeurs « apparentes » des constantes de dissociation des molécules examinées, du fait de l'ignorance des potentiels de jonction liquide et de diffusion.

Notre intention étant d'étudier l'équilibre de transfert protonique entre l'acide conjugué de l'amino-2 éthanol-1, $CH_2OH-CH_2-NH_2$ (B) et un solvant SH

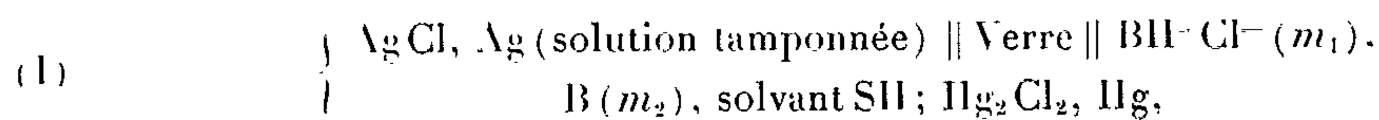


$$(a) \qquad BH + SH \underset{}{\overset{{}_sK_{BH^+}}{\rightleftharpoons}} B + SH_2^+$$

avec

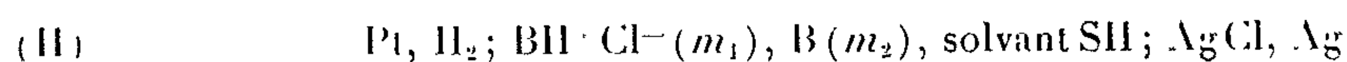
$$(1) \qquad {}_sK_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{SH_2^+}}{a_{BH^+} \cdot a_{SH}},$$

au sein de divers solvants (ou mélanges de solvants) SH, nous n'avons donc pas employé la chaîne habituelle



$$(I) \qquad \left\{ \begin{array}{l} AgCl,\ Ag\,(\text{solution tamponnée})\ \|\ \text{Verre}\ \|\ BH^+Cl^-\,(m_1), \\ \qquad B\,(m_2),\ \text{solvant SH}\,;\ Hg_2Cl_2,\ Hg, \end{array} \right.$$

mais l'ensemble



$$(II) \qquad Pt,\ H_2\,;\ BH^+Cl^-\,(m_1),\ B\,(m_2),\ \text{solvant SH}\,;\ AgCl,\ Ag$$

qui est cependant d'un emploi beaucoup plus délicat et peut même se heurter à des impossibilités pratiques, dans le cas de réactifs réductibles ou de corps susceptibles d'inhiber la réversibilité des processus. Ses avantages théoriques lui confèrent une place privilégiée, moyennant de grandes précautions d'ordre expérimental (attente d'établissement des équilibres, travail sous atmosphère inerte, etc.).

La force électromotrice E de la pile (II) peut s'exprimer ainsi :

$$(2) \qquad E = E^0_{Ag} - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} a_H \cdot a_{Cl^-},$$

d'où l'on détermine la fonction $p(a_H \gamma_{Cl})$:

$$(3) \qquad p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{(E - E^0_{Ag})\,F}{2{,}303\,RT} + \log m_{Cl}.$$

En écrivant l'équilibre de dissociation



$$(b) \qquad BH^+ \overset{K_{BH^+}}{\rightleftharpoons} B + H^+$$

on obtient la relation :

(4) $$-\log K'''_{BH^+} = p(a_H \gamma_{Cl}) + \log \frac{m_{BH^+}}{m_B} + \log\left(\frac{\gamma_{BH^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_B}\right),$$

avec :

(5) $$m_{BH^+} = m_1 + m_{OH^-} \quad (\text{ou } m_{R-O^-}) = I,$$
(6) $$m_B = m_2 - m_{OH^-} \quad (\text{ou } m_{R-O^-}),$$

I représentant la force ionique de la solution.

L'extrapolation à force ionique nulle des constantes apparentes $K'^{m}_{BH^+}$, exprimées dans l'échelle des molalités, donne la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique $K^{m}_{BH^+}$ pour l'équilibre (*b*). On a en effet :

$$-\log K'^{m}_{BH^+} = -\log K^{m}_{BH^+} - \beta I = p(a_H \gamma_{Cl}) + \log \frac{m_1 + m_{OH}}{m_2 - m_{OH^-}} - \frac{2A\sqrt{I}}{1 + B\mathring{a}\sqrt{I}}.$$

Dans cette relation, A, B, $\mathring{a}$ et β figurent des paramètres relatifs à divers facteurs ioniques. Les premiers résultats, portant sur des solvants hydroxylés, sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Solvants.	$pK^{m}_{BH^+}$.
Eau	9,50
Méthanol	10,71
Azéotrope eau-éthanol	8,82

La nature de la solvatation est d'une grande influence sur les mécanismes de transfert protoniques. Le proton étant continuellement en échange avec les diverses molécules de la coquille solvatante [1], il est difficile de se prononcer en faveur de l'existence de composés nettement définis, tels que $CH_2OH-CH_2-NH_2.SH$ ou $CH_2OH-CH_2-NH_3^+.S^-$. Le groupement hydroxyle a une action intramoléculaire concrétisée par un effet inductif négatif, réduisant la basicité par rapport à celle de l'éthylamine ($pK = 10{,}67$) [2], ce qui correspond à une réduction des liaisons hydrogène solvant-soluté.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

[1] E. Arnold, H. Freitag et A. Patterson Jr, cités par W. J. Hamer, *The structure of Electrolytic solutions*, J. Wiley, New York, 1959.

[2] P. Rumpf, G. Girault-Vexlearschi et R. Schaal, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 554.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Emploi d'oxydes semi-conducteurs pour électrodes poreuses à oxygène en milieu de carbonates fondus* [1]. Note (*) de M. **Georges Outhier**, transmise par M. Maurice Ponte.

Une étude systématique portant sur les caractères physiques et thermodynamiques des oxydes mixtes de métaux de transition de la première famille, permet de choisir les matériaux susceptibles d'être proposés comme électrodes à oxygène en milieu de carbonates fondus.

Dans une Note précédente [2], nous avons présenté quelques résultats relatifs au comportement d'oxydes mixtes de métaux de transition en fonction de trois groupes de critères sélectifs :

a. Les facteurs électriques [l'appareillage et les méthodes de mesure utilisées sont décrits dans la Note [2]].

b. Les critères de stabilité thermodynamique et chimique, la solubilité des matériaux est évaluée par dosage des métaux à l'aide d'une méthode spectrophotométrique.

c. Les facteurs électrochimiques qui englobent la résistance à la corrosion et l'activité électrochimique proprement dite. La corrosion peut être mise en évidence par les caractéristiques d'électrodes en l'absence des dépolarisants gazeux normaux (atmosphère inerte N_2).

L'activité ressort de l'examen des courbes cathodiques tracées en présence du mélange gazeux $CO_2 + (1/2) O_2$.

1. *Préparation des électrodes*. — L'ensemble des préparations d'oxydes simples ou d'oxydes mixtes est résumée dans le tableau I. On distingue deux catégories de préparations.

1.1. Synthèse directe de l'oxyde mixte par diffusion à haute température d'un mélange stœchiométrique des oxydes simples.

1.2. Décomposition de sels simples ou complexes obtenus par syncristallisation.

2. *Résultats*. — Le tableau II rappelle les modes de préparation des matériaux d'électrodes et présente leurs propriétés physiques et thermodynamiques.

A titre comparatif nous avons fait figurer également les résultats obtenus avec l'argent.

Les courbes d'activité en présence du mélange gazeux $CO_2 + (1/2) O_2$ sont représentées sur la figure 1. Les courbes de corrosion en azote sont tracées sur la figure 2.

La solubilité est exprimée en parties par million de l'élément recherché dans des échantillons prélevés dans un creuset poreux non contaminé par la poudre non dissoute. On constate que la solubilité des oxydes décroît lorsqu'on passe successivement du vanadium au nickel. Les vanadates et les chromites ont été éliminés par suite de la forte solubilité de Cr_2O_3 et V_2O_5.

TABLEAU I.

N°	Mode de préparation.	Oxydes préparés de cette façon.
I.....	Préparation des oxydes simples par décomposition thermique d'un sel oxygéné (nitrate, oxalate, acétate, carbonate, molybdate, vanadate) sous atmosphères diverses (réductrices : H_2, oxydantes : air; inertes : N_2)	V_2O_5, Cr_2O_3, MnO, MnO_2, FeO, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO
II.....	Réaction solide-solide entre deux oxydes à température $>1000°$ avec ou sans fondant, sous différentes atmosphères ([3])	Cr_2O_3NiO, Fe_2O_3 dopé par TiO_2, NiO dopé par Li_2O
III.....	Précipitation d'un oxalate mixte suivie d'une décomposition thermique [([4]), ([5]), ([6])]	Mn_2O_3NiO, Fe_2O_3CoO
IV.....	Syncristallisation de deux sels oxygénés suivie d'une décomposition thermique : 1° Syncristallisation de nitrates [([4]), ([5])] 2° Syncristallisation d'acétates	Fe_2O_3MnO, Co_2O_3MnO, Mn_2O_3NiO, Fe_2O_3CoO, Fe_2O_3NiO, Co_2O_3NiO ($t < 400°$) Co_3O_4NiO ($t > 400°$)
V......	Syncristallisation de complexes organiques suivie d'une décomposition thermique ([7]). Complexes oxalato de Cr III, Co III, Fe III	Cr_2O_3CoO, $Cr_2O_3Fe_2O_3$
VI.....	Précipitation d'un composé insoluble ([8])	Chromates : Mn, Co Vanadates : Cr, Mn, Fe, Co, Ni Molybdate : Co

Dans la série des manganites nous n'avons examiné que le composé Mn_2O_4Ni dont les performances électrochimiques restent très médiocres et qui de ce fait se trouve écarté.

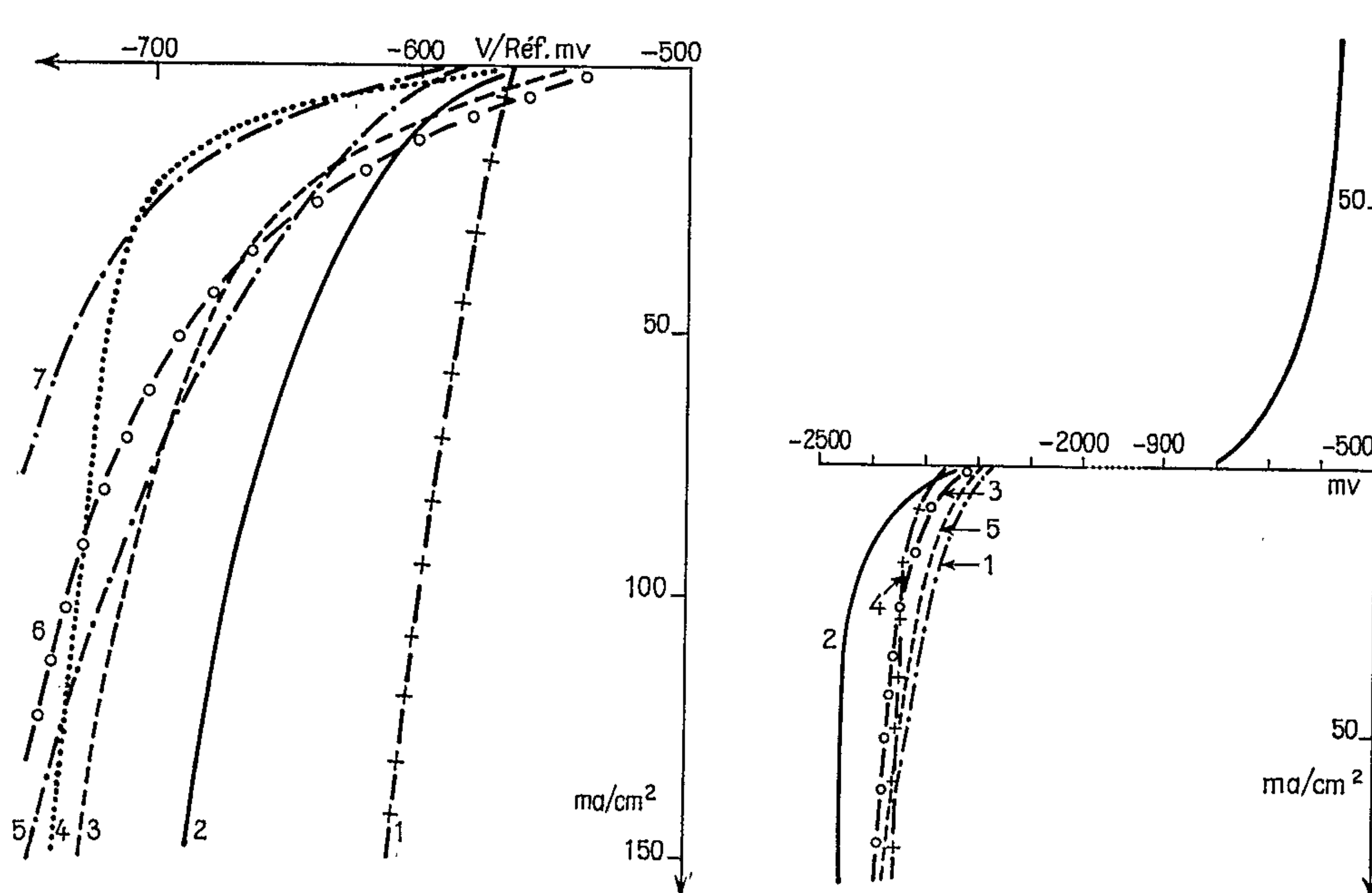


Fig. 1. — Courbes cathodiques. 700°. $1/2\ O_2 + CO_2$.
1 et 2, Co_2O_3NiO; 3, Ag; 4, Fe_2O_3NiO; 5, V_2O_5CoO; 6, Fe_2O_3CoO; 7, Mn_2O_3NiO.

Fig. 2. — Courbes en azote. 700°.
1, V_2O_5CoO; 2, Cr_2O_3NiO; 3, Cr_2O_3CoO; 4, Mn_2O_3NiO; 5, Co_2O_3NiO;
Anode : grille d'argent.

TABLEAU II.

		Vanadates	Chromites			Manganites	Ferrites			Cobaltites	Ni	Ag.
		Vanadate Co	Cr_2O_4Fe.	Cr_2O_4Co.	Cr_2O_4Ni	Mn_2O_4Ni.	$Fe_2O_3+TiO_2$.	Fe_2O_4Co.	Fe_2O_4Ni	Co_2O_4Ni	$NiO + Li_2O$	
Méthode de préparation (Voir tableau I)		VI	II	V	II	III	II	III	IV	IV	II	–
Recuit de l'oxyde	T(°C)	700	1 050	700	1 100	850	1 100	900	1 100	750	1 200	–
	Temps (h)	24	18	24	24	3	24	4	24	24	4	–
	Atm.	Air	P_{H_2} = 60mm P_{H_2O} = 150 " P_{N_2} = 540 "	Air	Air	O_2	Air	O_2	Air	Air	Air	–
Frittage de l'électrode	T(°C)	700	1 100	1 100	1 100	750	1 100	850	1 200	750	900	700
	Atm.	Air	Air	Air	Air	Air	Air	O_2	Air	Air	Air	Air
Stabilité thermique dans l'oxygène (°C)		–	–	–	–	Entre 700 et 1 000	–	< 900	<1 000	< 400	–	–
Adhérence des couches frittées sur la matrice		Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Assez bonne	Bonne	Mauvaise	Mauvaise	Assez bonne	Bonne	Bonne
Résistivité (Ω.cm, 600°C)		–	–	2,4	3,6	–	12	–	106	0,95	1,18	–
Solubilité en 10^{-6} dans les carbonates (700°, 24h)		V = 18 000 Co = néant	–	–	Cr = 500 Ni = néant	Néant	Fe = 70	–	Fe = 140 Ni = néant	Néant	Néant	200
Potentiel d'équilibre (mV) (1/2 O_2 + CO_2)		–560	–550	–600	–610	–570	–600	–520	–550	–560	–530	–530
Polarisation cathodique (mV) (Chute ohmique déduite)	sous 50mA/cm^2	–120	Aucune	Aucune	Aucune	–160	– 30	–170	–160	– 30	–195	–150
	sous 100mA/cm^2	–160	Activité	Activité	Activité	–200	– 65	–210	–180	– 50	–220	–180

Dans le cas des ferrites et des composés contenant de l'oxyde de fer (Fe_2O_3 dopé TiO_2, Fe_2O_4Co, Cr_2O_4Fe), il apparaît progressivement une inversion de pente des courbes cathodiques et du côté anodique un courant notable prend naissance. Il est probable que cette diminution des performances d'électrodes dans le temps soit due à une diffusion de l'oxyde de fer dans la matrice de spinelle rendant cette dernière électroniquement conductrice et court-circuitant partiellement les électrodes.

Les ferrites et les composés contenant de l'oxyde de fer ayant probablement une action sur le rapport spinelle MgO_4Al_2 sont à prohiber.

La difficulté technologique de procéder à des frittages de NiO en présence de vapeur de lithine, la résistivité élevée des couches frittées et les performances assez faibles obtenues sur électrodes nous ont conduit à éliminer l'oxyde de nickel dopé. A la suite du contrôle systématique de tous les critères imposés aux matériaux d'électrode, notre choix s'est porté d'une manière restrictive sur le seul composé Co_2O_4Ni, que nous proposons comme catalyseur à oxygène dans le cadre des électrodes en milieu de carbonates fondus.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) Étude faite sous contrat D. G. R. S. T. n° 62.014.

(2) G. Outhier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3249.

(3) E. J. W. Verwey, *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173-187.

(4) J. Robin, *Ann. Chim.*, 10, mai-juin 1955, p. 389.

(5) Lotgering, *Philips Res. Rep.*, 11, 1956, p. 337-350.

(6) Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chim.*, 26, 1964, p. 1369-1377.

(7) Badard, *Thèse*, Lyon, 1963.

(8) Guiter, *Ann. Chim.*, 15 janvier 1941.

(*C. S. F., Compagnie générale de Télégraphie Sans Fil, Centre de Recherches physicochimiques, rue Fernand-Holweck, Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'amalgame de cuivre saturé.* Note (*) de Mme **Félisa Chao** et M. **Max Costa**, présentée par M. Georges Champetier.

Le cuivre est un métal faiblement soluble dans le mercure. Sa concentration de saturation est de l'ordre de 6 mmoles/l [(1), (2), (3)].

Le potentiel d'équilibre d'un amalgame non saturé varie linéairement avec le logarithme de l'activité du métal, suivant la loi de Nernst, tandis que le potentiel d'un amalgame saturé est indépendant de la concentration. Jangg et Kirchmayr (2) ont montré qu'une différence de potentiel entre un métal et un amalgame saturé de ce métal prouve l'existence d'un composé mercure-métal et permet de calculer son enthalpie libre de formation.

L'étude du potentiel d'équilibre de l'amalgame saturé conduit à des conclusions différentes suivant les auteurs : pour les uns [(2), (7)], ce potentiel est égal à celui du cuivre pur tandis que pour les autres [(4), (8)] il lui est supérieur de 5 ou 6 mV.

Nous avons étudié des amalgames dont la concentration varie entre 0,1 et 50 mmoles/l allant ainsi depuis des amalgames extrêmement dilués jusqu'à des amalgames largement saturés. Ils ont été préparés par électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre semi-molaire additionnée ou non d'acide sulfurique 0,36 M (pH 0,5 ou 3,5). La cathode est constituée par une masse de 150 g de mercure très pur (99,99999 %), l'anode étant suivant les cas une grille de platine ou un fil de cuivre pur (99,90 %). La cellule d'électrolyse, à deux compartiments, est parcourue par un courant d'azote U contenant environ 20.10^{-6} en poids d'oxygène. Elle est placée dans une boîte à gants en atmosphère d'azote U. Nous avons opéré à densité de courant constante de 5 mA/cm^2. Dans ces conditions, le rendement du dépôt est voisin de 100 %. Un agitateur de verre agite à la fois la solution et l'amalgame. Les solutions sont préparées avec des produits de « qualité pure pour analyse » recristallisés et avec de l'eau tridistillée. Le potentiel des amalgames est mesuré dans la cellule de préparation et dans la même solution. Les mesures ont été faites à $22^o \pm 0^o,5$. La précision sur la mesure du potentiel est de $\pm$ 0,5 mV et sur celle des concentrations d'environ 2 %.

Dans une première série d'expériences nous avons déposé sur la cathode de mercure des quantités de cuivre successives à intervalles réguliers de 2 mn. La variation du potentiel en fonction de la concentration en cuivre de l'amalgame est représentée figure 1 :

a. Lorsque la concentration est comprise entre 0,4 et 13 mmoles/l, le potentiel de l'amalgame suit la loi de Nerst, la pente de la droite ayant la valeur théorique de 29 mV. Ceci prouve que, dans ce domaine, l'activité du cuivre dans l'amalgame se confond avec sa concentration.

b. Les potentiels des amalgames de concentration inférieure à 0,4 mmoles/l sont plus positifs que ceux qui correspondraient à la droite de Nernst : à ces concentrations, malgré les précautions prises, la corrosion est très intense et l'on ne peut plus mesurer le potentiel vrai de l'amalgame, même fraîchement préparé ([2]).

c. Pour les concentrations supérieures à 13 mmoles/l, le potentiel devient indépendant de la concentration. Ce potentiel est inférieur de 5 mV à celui d'un fil ce cuivre 99,90 % plongeant dans la même solution. Nous avons effectué divers dépôts électrolytiques de cuivre sur des fils ou des grilles de platine. Le potentiel de ces dépôts est inférieur de 2 mV à celui du fil de cuivre.

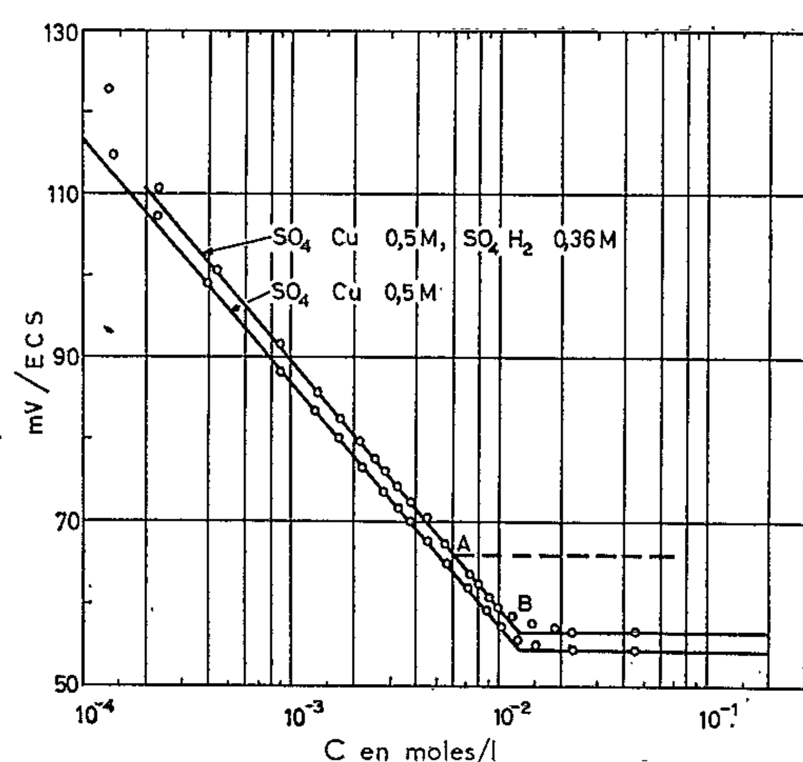


Fig. 1.

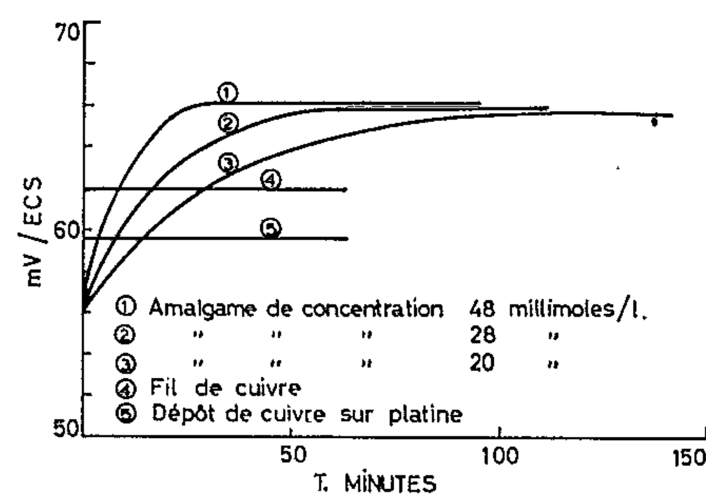


Fig. 2.

Ces résultats montrent donc que la concentration de saturation trouvée dans les conditions de nos expériences est beaucoup plus élevée que celle donnée dans la littérature et que le potentiel de l'amalgame saturé est légèrement inférieur à celui du cuivre pur.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons laissé vieillir, au contact de leur solution de préparation, des amalgames saturés de condentration variable et nous avons constaté que leur potentiel augmente au cours du temps et atteint une valeur constante, supérieure de 9 mV à leur potentiel d'origine. Cette évolution est d'autant plus rapide que l'amalgame est plus concentré (*fig.* 2). Ceci ne peut pas être attribué à la corrosion de l'amalgame, des expériences nous ayant montré que l'effet de la corrosion pour des amalgames de cette concentration se ferait sentir au bout d'un temps infiniment plus long. Il ne peut donc s'agir que de la transformation lente du cuivre d'un état dans un autre. Le point de saturation vrai sur la droite de Nernst (*fig.* 1) est donc le point A, qui correspond au véritable état d'équilibre entre les parties liquide et solide de l'amalgame saturé.

La portion AB de la droite correspond donc à un état de sursaturation de l'amalgame. La concentration vraie de saturation ainsi déterminée est donc 6,2 ± 0,2 mmoles/l, ce qui est en parfait accord avec les résultats de

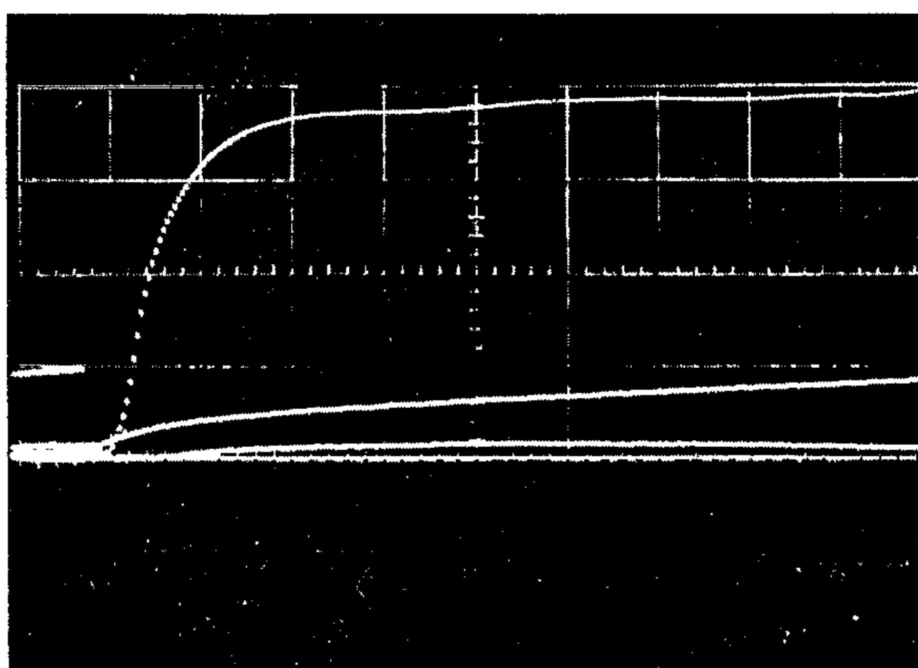


Fig. 3 *a*.

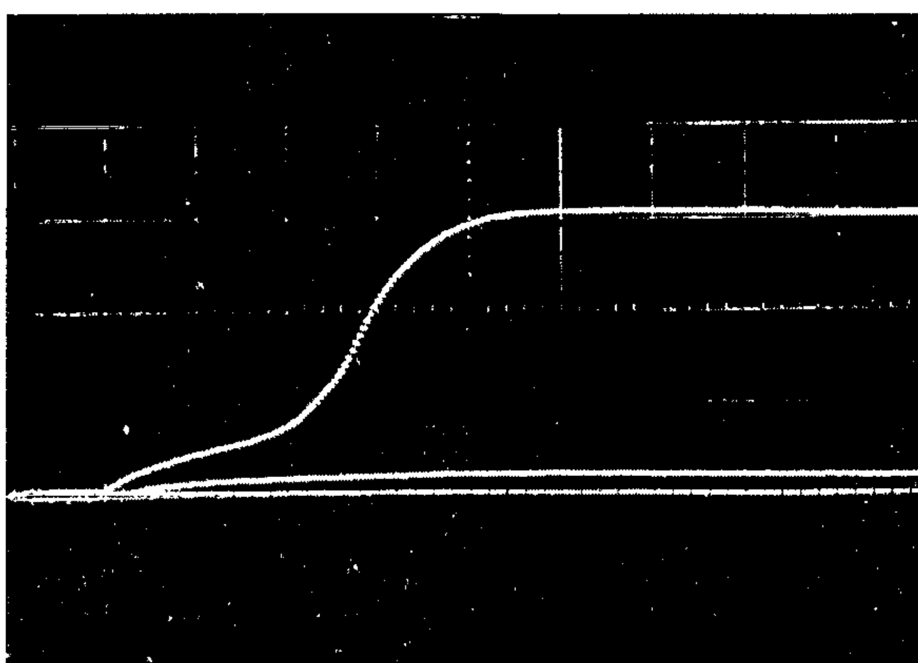


Fig. 3 *b*.

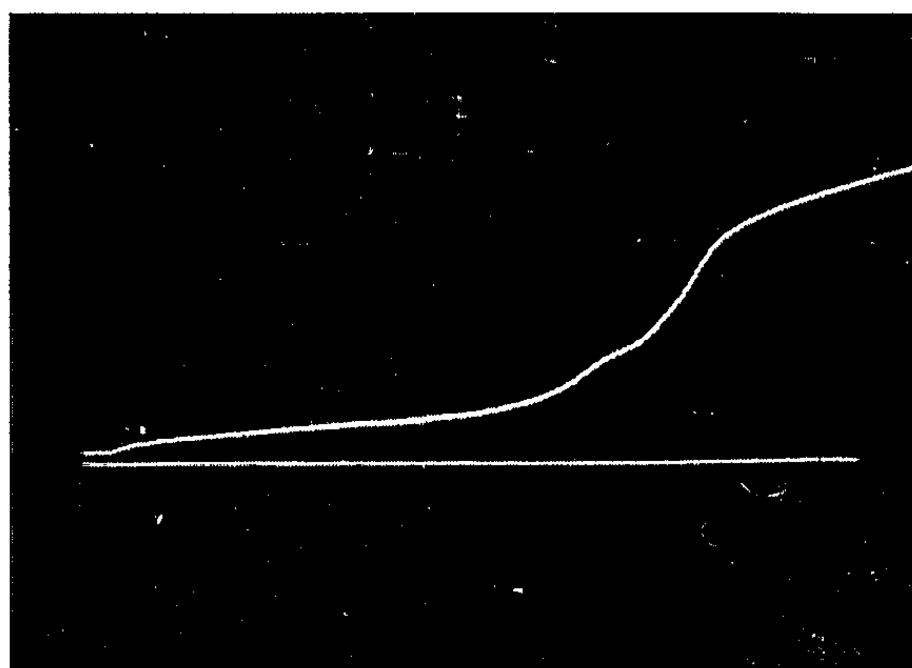


Fig. 3 *c*.

Fig. 3. — Variation du potentiel au cours de la dissolution anodique d'un amalgame saturé.
(*a*) amalgame frais; i = 10, 3 et 1 mA;
(*b*) amalgame 30 mn après sa fabrication; i = 3 et 1 mA;
(*c*) amalgame 90 mn après sa fabrication; i = 1 mA.

la littérature. Ceci nous conduit à penser que ce sont bien les cristaux de cuivre qui se déposent dans l'amalgame saturé, et que ce cuivre se combine lentement au mercure pour donner un composé défini. Le potentiel du cuivre déposé sur mercure serait un peu inférieur à celui du cuivre déposé sur platine, lequel est lui-même inférieur à celui d'un fil de cuivre.

Ces résultats confirment ceux de Kapur et coll. (9) qui, en étudiant les propriétés magnétiques de l'amalgame de cuivre fraîchement préparé électrolytiquement, ont constaté qu'il se comporte comme un simple mélange mécanique qui, avec le temps, forme un composé chimique cuivre-mercure.

Dans une troisième série d'expériences, nous avons effectué des dissolutions anodiques à courant constant d'un amalgame saturé, non agité, dans sa solution de préparation. Ces dissolutions qui duraient quelques secondes étaient effectuées pour diverses valeurs de l'intensité et à diverses époques après la préparation de l'amalgame. L'évolution du potentiel en cours de dissolution a été photographiée sur l'écran d'un oscilloscope (*fig.* 3). Ces expériences ont montré :

a. que dans le cas d'un amalgame frais on passe directement du potentiel de dissolution du cuivre à celui de la décharge de l'oxygène; *b.* que dans le cas d'un amalgame vieilli on voit apparaître un palier de potentiel intermédiaire correspondant à la décharge d'une autre espèce; *c.* que l'intensité nécessaire pour atteindre, en quelques secondes, le palier de décharge de l'oxygène, c'est-à-dire pour consommer le cuivre à la surface de l'amalgame, est de plus en plus faible au fur et à mesure que l'amalgame vieillit, ce qui traduit son appauvrissement en cuivre libre. Il s'agit donc d'un composé intermétallique dont l'enthalpie libre de formation calculée d'après (2) est — 0,41 kcal.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) TAMMAN et KOLLMANN, *Z. Anorg. Dem.*, 160, 1927, p. 246.
(2) G. JANG et M. KIRCHMAYR, *Z. Chem.*, 1963, p. 47.
(3) K. J. SAGADIEVA et M. T. KOSLOVSKI, *Acad. Nauk Kazakskai S. S. S. R.*, 1, n° 15, 1959, p. 22.
(4) TAMMAN et STASSFUIT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 143, 1925, p. 337.
(5) W. HUME ROTHERY, J. O. BETTERTON et J. REYNOLDS, *J. Inst. Metals*, 80, 1951, p. 609.
(6) P. LIHL, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 160.
(7) M. QUINTIN, *Activité et Interaction ionique*, Hermann, Paris, 1935.
(8) O. E. SHUPP, T. YOUNESS et J. I. WATTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 505.
(9) P. L. KAPUR et G. L. MITTAL, *Current Scienc*, 7, 1938, p. 279.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Aciers inoxydables austénitiques « fer-chrome-nickel » avec addition de silicium. Influence du chrome hexavalent sur leur corrosion en milieu nitrique.* Note (*) de M. **Georges Plante**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie le rôle joué par le chrome hexavalent sur la corrosion d'un acier austénitique « fer-chrome-nickel » avec une addition de silicium. On montre que le chrome hexavalent augmente la tension d'électrode de l'acier, mais assure néanmoins un effet protecteur qui domine pour les très faibles concentrations en Cr (VI).

La nécessité d'étendre le domaine d'utilisation des aciers inoxydables en supprimant la corrosion intergranulaire qui apparaît, par exemple, sur les aciers du type Cr 18 %, Ni 10 % ou Cr 25 %, Ni 20 % dans les milieux nitriques très oxydants [1] a conduit à la mise au point d'aciers austénitiques « fer-chrome-nickel » avec addition de silicium pour lesquels la corrosion est uniforme [2].

Il nous a paru utile de préciser l'influence du chrome hexavalent sur la corrosion de ces aciers inoxydables en milieu nitrique.

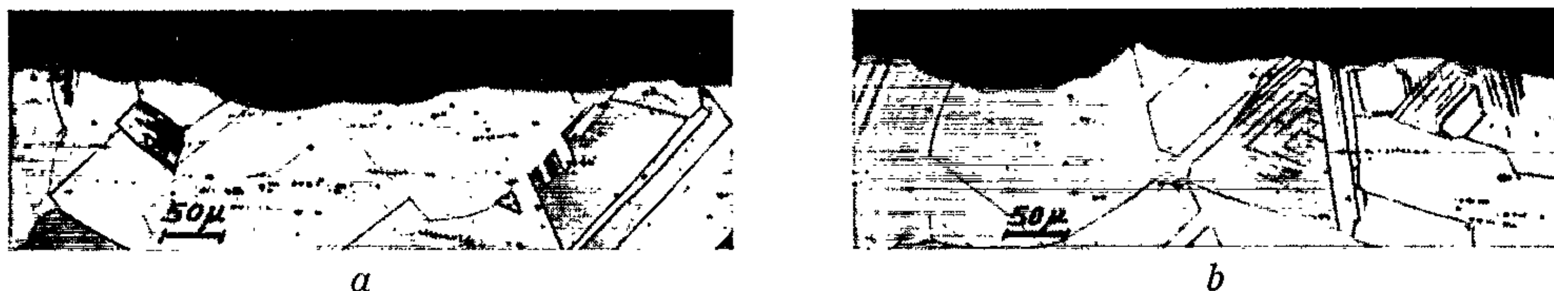


Fig. 1. — Acier du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 %.
Aspect micrographique après corrosion en milieu nitrique très oxydant [HNO_3 5 N, Cr (VI), 100 g/l, θ = 107°C].

(*a*) Échantillon-témoin avant immersion (G × 100).

(*b*) Échantillon corrodé 24 h (G × 100).

On utilise pour cette étude un acier, à l'état hypertrempé depuis 1100°C, ayant la composition suivante : C = 0,02 %, Cr = 17,6 %, Ni = 13,8 %, Si = 3,8 %. Les échantillons (20 × 20 × 2,5 ou 40 × 40 × 2,5 mm), prélevés dans une tôle laminée, sont décapés dans un bain fluonitrique, puis passivés. Afin d'éviter tout phénomène de couplage parasite, la suspension des échantillons dans le milieu corrosif est assurée à l'aide de tiges du même alliage. Avant les essais on effectue un barbotage d'azote qui élimine en particulier les oxydes NO_2 et NO susceptibles de réduire le chrome hexavalent. On ajoute ensuite Cr (VI) sous forme de bichromate de potassium. Les solutions obtenues sont conservées à l'abri de la lumière. Au cours des essais, menés à l'ébullition dans des récipients en pyrex surmontés d'un réfrigérant à reflux, on renouvelle les solutions en continu afin que, dans tous les cas, la concentration en Cr (VI) demeure constante au cours des essais.

Sur la figure 1, on peut remarquer qu'en milieu nitrique 5N bouillant la corrosion intergranulaire ne se produit pas, même pour des concentrations en Cr (VI) très élevées atteignant 100 g/l (durée des essais : 6 jours). Dans les mêmes conditions, un acier classique du type Cr 18 %, Ni 10 % ou Cr 25 %, Ni 20 % subit une décohésion intergranulaire intense pour une concentration en Cr (VI) beaucoup plus faible, par exemple 1 g/l.

La vitesse de corrosion est sensiblement constante au cours du temps d'essai (1 à 6 jours). La tension d'électrode de l'acier se stabilise après quelques heures d'immersion. On a étudié les variations de ces deux facteurs en fonction de la concentration en chrome hexavalent.

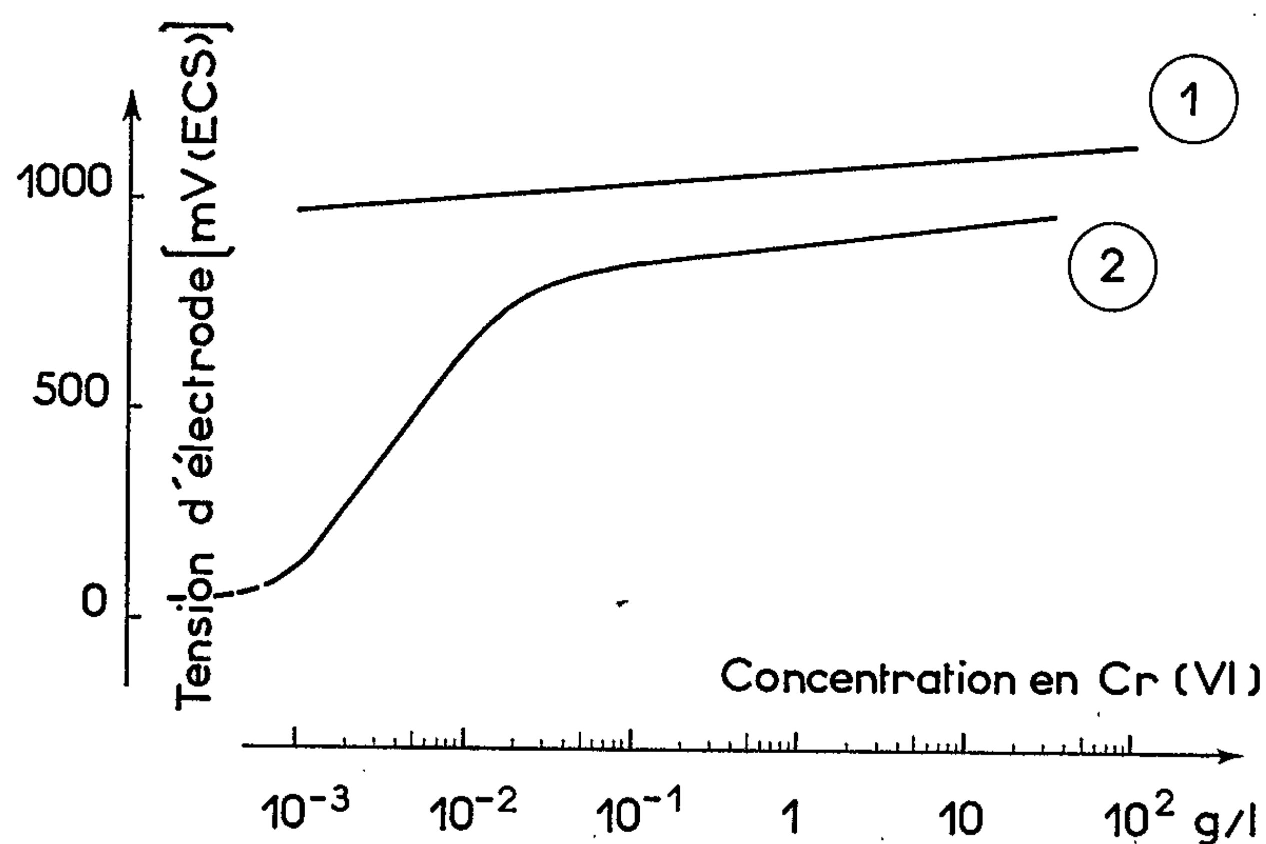


Fig. 2. — Relation entre la tension d'électrode à l'équilibre et la concentration en chrome hexavalent. $\theta = 107^\circ C$.

(1) Platine, milieu HNO_3 5N.

(2) Acier du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 %; milieu HNO_3 5N.

La tension d'électrode à l'équilibre croît avec la concentration en chrome hexavalent (*fig.* 2). Quand on atteint la zone transpassive de l'acier au silicium, les courbes relevées sur l'acier et sur l'électrode indicatrice en platine ont la même pente (sensiblement égale à RT/2F).

En ce qui concerne la vitesse de corrosion, on note qu'elle passe par un minimum très accentué entre 20 et 40 mg de Cr (VI) par litre dans nos conditions expérimentales, ce qui révèle l'existence d'une action protectrice du chrome hexavalent au moins dans un certain domaine. Si l'on exprime la vitesse de corrosion en fonction de la tension d'électrode imposée par le chrome hexavalent, on retrouve ce minimum vers 750 mV (E.C.S.) (*fig.* 3, courbe en pointillé).

Afin d'étudier ce phénomène, on a mesuré la vitesse de corrosion d'échantillons immergés dans l'acide nitrique 5N bouillant en remplaçant l'action oxydante du chrome hexavalent par l'action d'un potentiostat [*fig.* 3,

courbe « sans Cr (VI) »]. Pour une même valeur de la tension d'électrode de l'acier, la vitesse de corrosion dans la solution contenant Cr (VI) est nettement inférieure à celle mesurée en son absence.

En polarisant des échantillons en présence de faibles teneurs en chrome hexavalent on montre en outre que, même dans le domaine de passivité, l'effet protecteur diminue quand la tension d'électrode augmente.

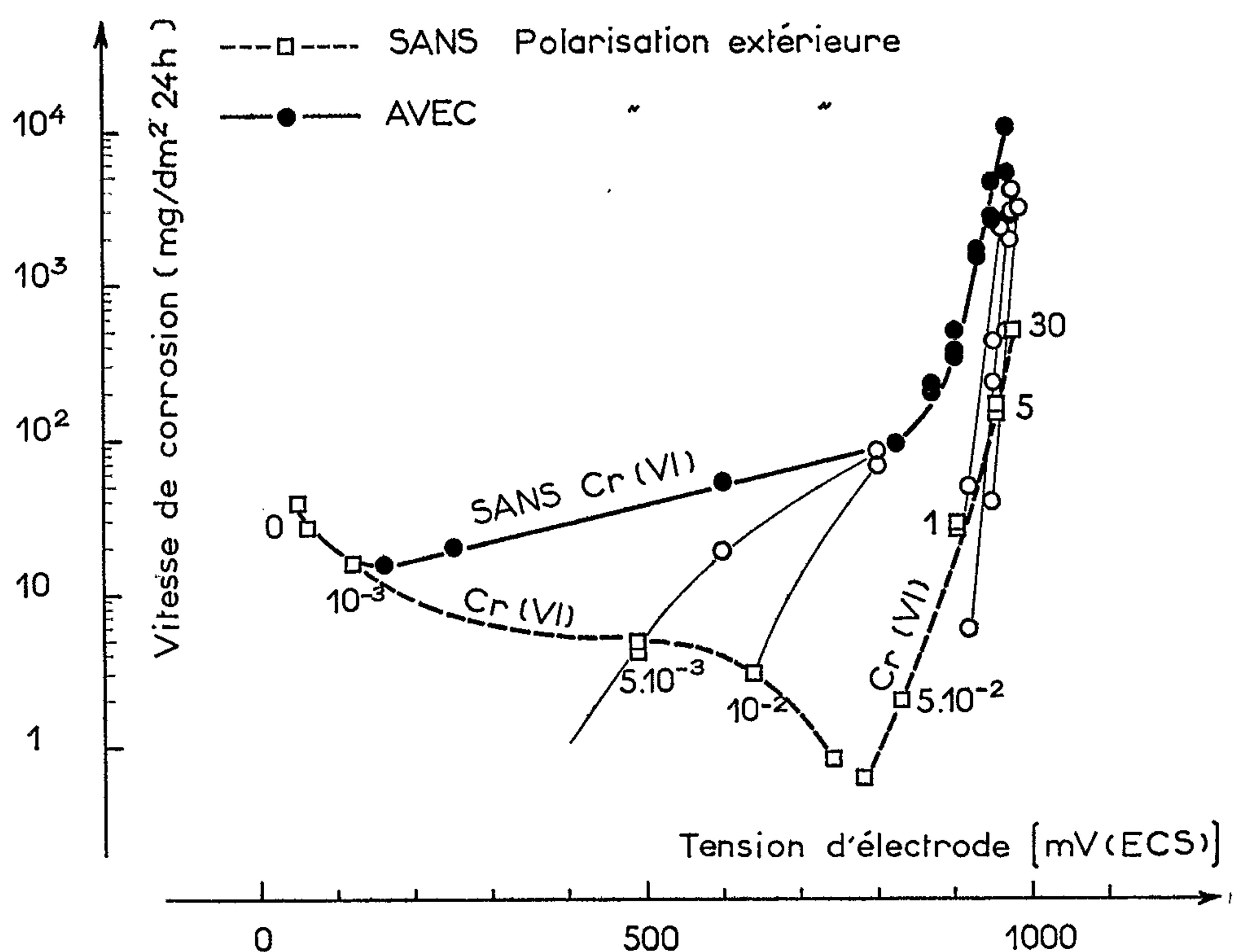


Fig. 3. — Acier du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 % :
Corrosion en milieu nitrique 5 N bouillant additionné de chrome hexavalent (concentration exprimée en grammes par litre).

En conclusion, l'action du chrome hexavalent sur la corrosion des aciers du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 % en milieu nitrique se manifeste d'une part en élevant la tension d'électrode de l'acier, d'autre part en assurant un certain effet « protecteur ». Toutefois, lorsque la concentration en chrome hexavalent devient importante, l'effet protecteur n'est pas suffisant pour empêcher une dissolution notable de l'acier.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) H. Coriou, J. Hure et G. Plante, *Electroch. Acta*, 5, 1961, p. 105-111.

(2) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall et J. Hochmann, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 61, n° 3, 1964, p. 177-183.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion aqueuse et d'Électrochimie,
C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique de la polymérisation du phénylacétylène en solution, sous l'influence du chlorure de rhodium* (1). Note (*) de M. **Philippe Teyssié**, Mme **Françoise Tripier**, MM. **Ahmet Isfendiyaroglu**, **Bernard François**, **Victor Sinn** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure de rhodium hydraté est un promoteur de polymérisation du phénylacétylène en solution homogène. L'énergie d'activation, les constantes de vitesse et l'ordre de ces réactions ont été déterminés.

Nous sommes parvenus à provoquer la polymérisation du phénylacétylène en utilisant comme promoteur le chlorure de rhodium. Afin d'effectuer des études cinétiques sur cette réaction nous avons pris soin d'opérer en milieu homogène. Pour cela il suffit d'employer comme solvant un mélange à parties égales de benzène et d'éthanol. Le premier dissout monomère et polymère, tandis que le second dissout le chlorure de rhodium. La marche de la réaction est suivie au moyen d'un dilatomètre décrit par ailleurs (2). Le corps de l'appareil en acier inoxydable porte un capillaire en verre pyrex. Il est plongé dans un thermostat.

Le chlorure de rhodium $RhCl_3$ hydraté employé contient environ 20 % d'eau. Les solvants et le monomère sont distillés trois fois sur sodium sous argon et introduits dans l'appareil également sous atmosphère inerte, précautions rendues nécessaires par l'influence inhibitrice de l'oxygène sur la polymérisation.

Nous reproduisons deux séries de courbes représentant la variation des degrés de conversion en fonction du temps, pour des conditions déterminées de concentrations et de températures. Chacune de ces courbes présente, peu après son début une partie sensiblement rectiligne, dont la pente sera considérée comme vitesse initiale de polymérisation.

Les résultats de nos expériences ont été rassemblés sur le tableau ci-dessous.

N° des expériences.	T (°C).	Concentration du monomère (mol-g/l).	Concentration du catalyseur (mol-g/l × 10³).	Vitesse (mol-g/l × 10⁵).
1	20	1,445	4,44	1,24
2	20	2,89	4,44	2,60
3	25	2,89	4,44	4,9
4	30	1,445	2,22	1,47
5	30	1,445	4,44	3,43
6	30	2,89	2,22	3,20
7	30	2,89	4,44	6,55
8	30	2,89	4,44	6,47
9	30	2,89	8,88	15,0
10	40	1,445	4,44	6,87
11	40	2,89	4,44	14,1

On constate que pour une température et une concentration en catalyseur déterminées, la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration en monomère. Les courbes de la figure 1 ont été groupées pour permettre de le vérifier à 20 et à 30°.

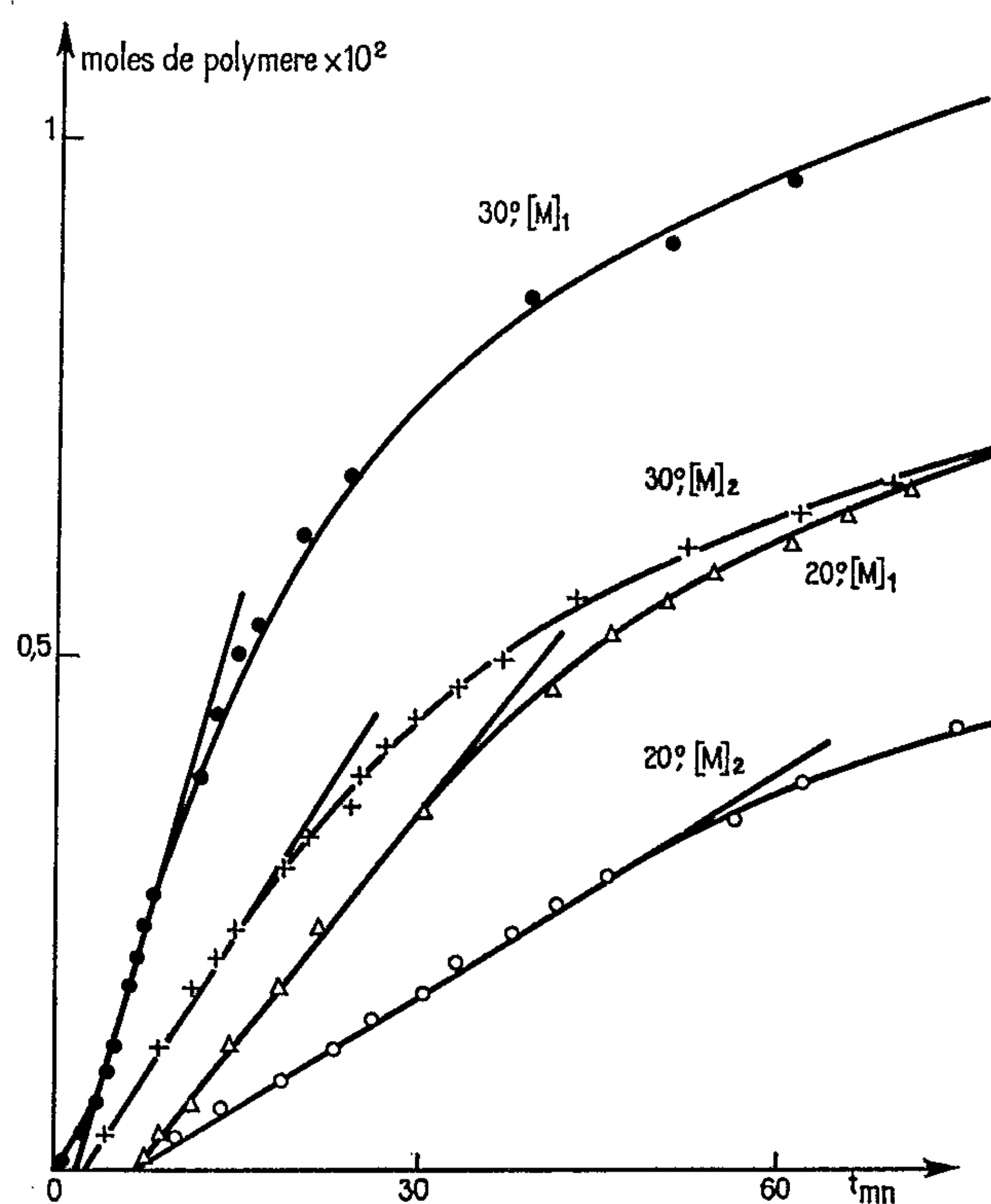


Fig. 1. — Variations de la vitesse en fonction de la concentration en monomère pour une même concentration en catalyseur ($4,44.10^{-3}$ mol-g/l).

$M_1 = 2 M_2$.

De même, la vitesse est proportionnelle à la concentration en catalyseur (*fig.* 2).

Ces deux résultats s'expriment par la relation

$$-\frac{dM}{dt} = K[M].[C].$$

Si l'expression classique de K en fonction de la température,

$$K = ke^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$

est valable, on en déduit

$$\text{Log}\left(-\frac{dM}{dt}\right) = -\frac{\Delta U}{RT} + \text{Cte}.$$

Cette relation se vérifie bien lorsqu'on porte en fonction de $1/T$ les logarithmes des vitesses observées pour quatre températures : 20, 25, 30 et 40°. Les points correspondants se placent en effet sur une droite dont la pente fournit la valeur de l'énergie d'activation : $\Delta U = 15$ kcal.

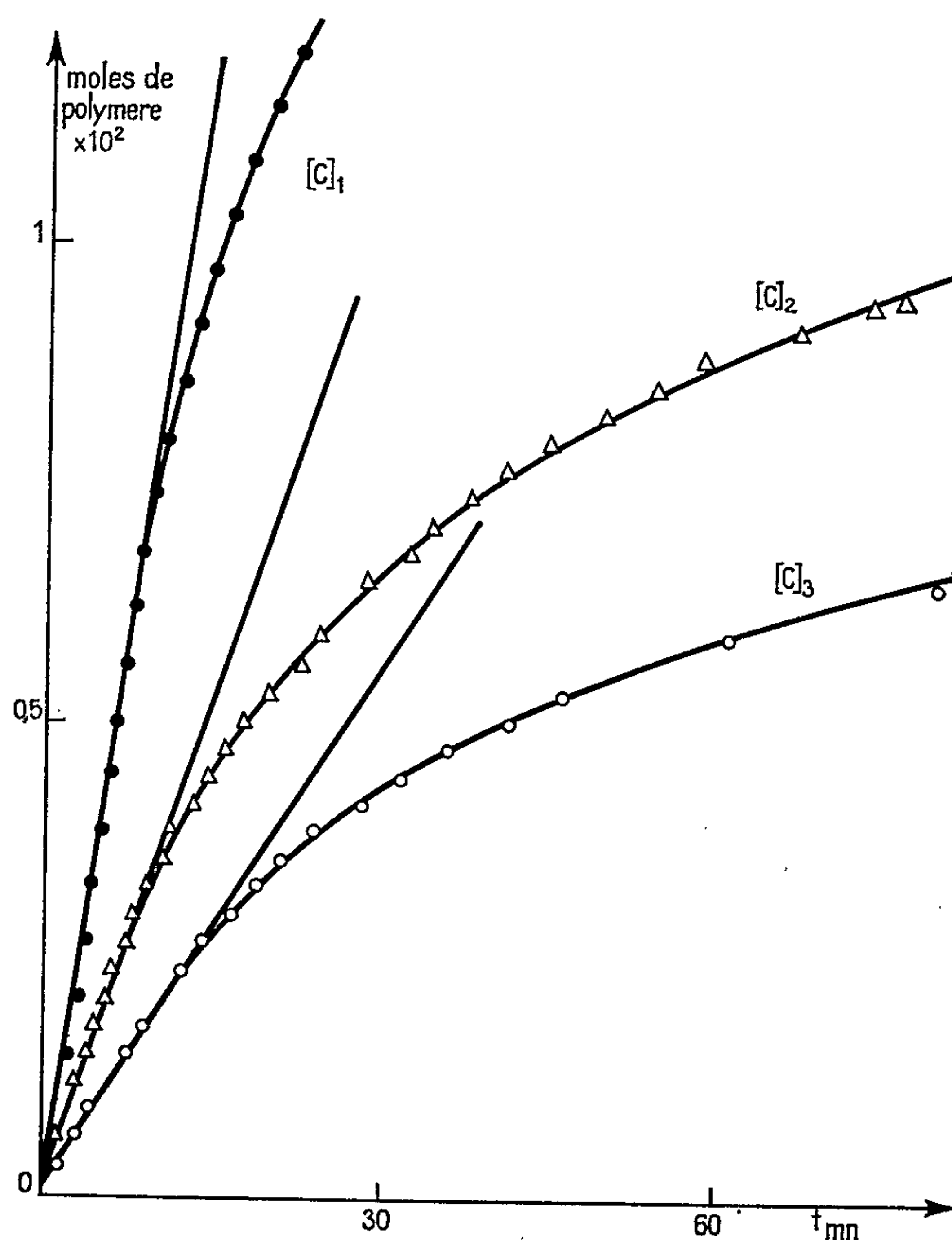


Fig. 2. — Variations de la vitesse en fonction de la concentration en catalyseur, pour une même concentration en monomère (2,89 mol-g/l) et à 30°.

$C_1 = 2\,C_2 = 4\,C_3 = 8,88.10^{-3}$ mol-g/l.

Connaissant ΔU, on calcule les valeurs de K et k pour différentes températures.

T (°C).	K (l.mole⁻¹.s⁻¹).	k (l.mole⁻¹.s⁻¹).	
20	$1,99.10^{-4}$	$3,16.10^{7}$	Moyenne $3,2.10^{-7}$
30	5,03 »	3,32 »	
40	10,9 »	3,25 »	

Le mécanisme de ces polymérisations n'a pas encore été élucidé. Un fait cependant est certain : elles ne sont pas de type radicalaire. En effet, si l'on opère dans les mêmes conditions mais en présence de diphényl-

picrylhydrazyle, qui capte les radicaux libres susceptibles de se former, la réaction a lieu sans modification de vitesse. Probablement, se trouve-t-on devant un mécanisme analogue à celui de la polymérisation du butadiène en émulsion, provoquée par le même promoteur [(2), (3)]. L'extrémité

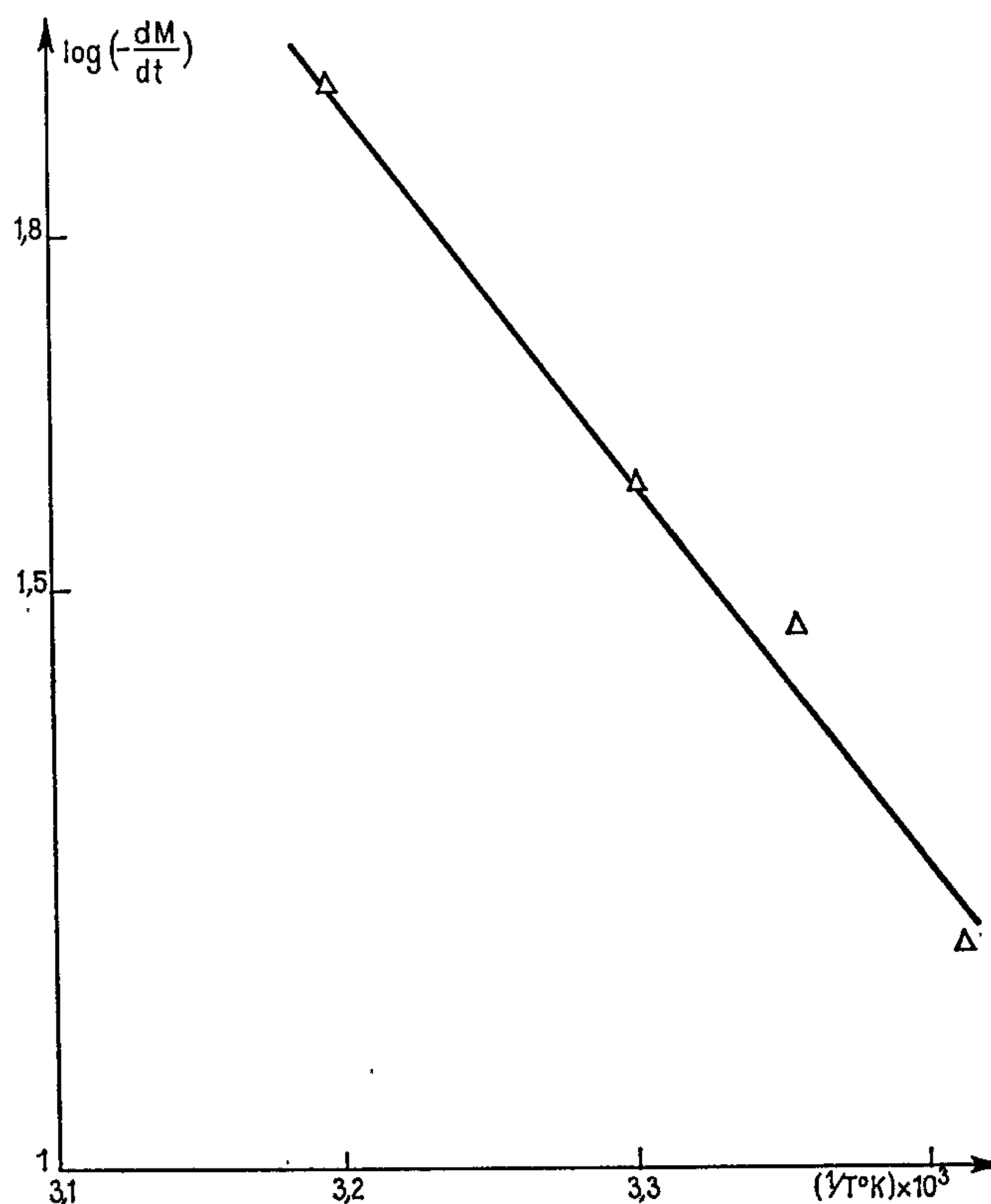


Fig. 3. — Courbe de mesure de l'énergie d'activation.

active des molécules en cours de croissance, doit être une combinaison du rhodium suspectible d'additionner le monomère.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un programme commun I. F. P.-C.N.R.S. (Fonds de soutien aux Hydrocarbures nationaux).

(2) B. Francois, V. Sinn et J. Parrod, *J. Polymer Sc.*, C 4, 1964, p. 375.

(3) Ph. Teyssié, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2846.

(4) Ph. Teyssié et R. Dauby, *Polymer Lett.*, 2, 1964, p. 413.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dégradation alcaline des ortho- et parachloronitrobenzènes en milieu concentré.* Note (*) de M. **François Terrier**, transmise par M. Georges Champetier.

Les constantes de vitesse des réactions des deux chloronitrobenzènes avec le méthoxyde de potassium ont été mesurées, à 20°C, de 1,45 à 5,3 M dans le méthanol. Leur rapport k_p/k_o varie avec la fonction d'acidité H_M du milieu.

Depuis quelques années, les études cinétiques en milieu électrolytique concentré se multiplient, notamment avec les méthoxydes alcalins, les amines, etc. L'établissement des fonctions d'acidité relatives à ces mélanges a permis de considérer les réactions sous un aspect nouveau et de mettre en évidence des relations directes avec les constantes de vitesse. Ainsi, Peuré et Latour constatent que le logarithme de la constante de vitesse de la dégradation méthanolique des ortho- et paradinitrobenzènes est proportionnel à H_M avec une pente de 1 [(1), (2)]. Cette apparente simplicité se conserve dans un solvant très différent : mélange d'eau et d'éthylènediamine (3). Parfois la pente observée est voisine de 2/3 comme c'est le cas du chloroforme (4). Enfin, d'autres dégradations font intervenir la concentration de l'agent basique, comme Vermesse l'a constaté pour le chloro-1 dinitro-2.4 benzène dans les mélanges précédents (5).

Les ortho- et parachloronitrobenzènes ont donné lieu à de multiples travaux, presque toujours effectués en milieu dilué (où la fonction d'acidité et le pH_s se confondent). Avec les amines, le rapport des deux constantes de vitesse k_o et k_p est toujours supérieur à 1, bien que sa valeur dépende essentiellement de la nature (polaire ou non) du solvant [(6), (7), (8)]. En présence de méthoxydes dilués, l'isomère para se transforme plus rapidement que l'ortho, comme le constatent déjà Holleman (9) et Miller (10). Cette différence de comportement envers ces deux groupes de réactifs basiques, nous à amené à étudier les dégradations en milieu très concentré de méthoxydes et à la température de 20°C, où la lenteur relative des réactions a permis d'utiliser un domaine assez étendu de concentration (1,45 à 5,3 M).

La transformation des ortho- et parachloronitrobenzène conduit aux anisoles nitrés, dont les spectres sont suffisamment différents pour que les mesures cinétiques aient pu être effectuées à 3 200 Å, avec des concentrations faibles des réactifs devant celle du méthoxyde. De cette manière, la force ionique du milieu reste constante pendant toute la réaction et l'introduction de l'échantillon n'échauffe pas le milieu réactionnel de plus de 0,1°C. Une partie du mélange est immédiatement introduite dans une cellule de silice, hermétiquement bouchée qui est placée dans le compartiment du spectrophotomètre thermostaté à 20°C.

La réaction suit rigoureusement la loi du premier ordre sur toute l'étendue des concentrations comme l'indique la figure 1 pour l'orthochloronitrobenzène. Des pentes des droites, sont déduites les valeurs de la constante pseudo-monomoléculaire qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

(k en mn^{-1}).

b.	H_M.	k_p.	k_o.	$\log k_p$.	$\log k_o$.
1,45	18,08	–	$4,71.10^{-5}$	–	−4,327
1,92	18,66	$1,75.10^{-4}$	$1,26.10^{-4}$	−3,757	−3,899
2,3	19,13	3,09 »	2,57 »	−3,510	−3,590
2,8	19,75	7,68 »	6,91 »	−3,115	−3,160
2,95	19,94	9,74 »	–	−3,011	–
3,05	20,06	$1,02.10^{-3}$	$1,01.10^{-3}$	−2,991	−2,995
3,45	20,55	2,32 »	2,67 »	−2,634	−2,573
4,05	21,28	6,04 »	9,77 »	−2,219	−2,010
4,6	21,96	$1,38.10^{-2}$	$2,76.10^{-2}$	−1,860	−1,559
4,85	22,28	2,31 »	4,35 »	−1,636	−1,361
5,3	22,82	4,17 »	–	−1,380	–

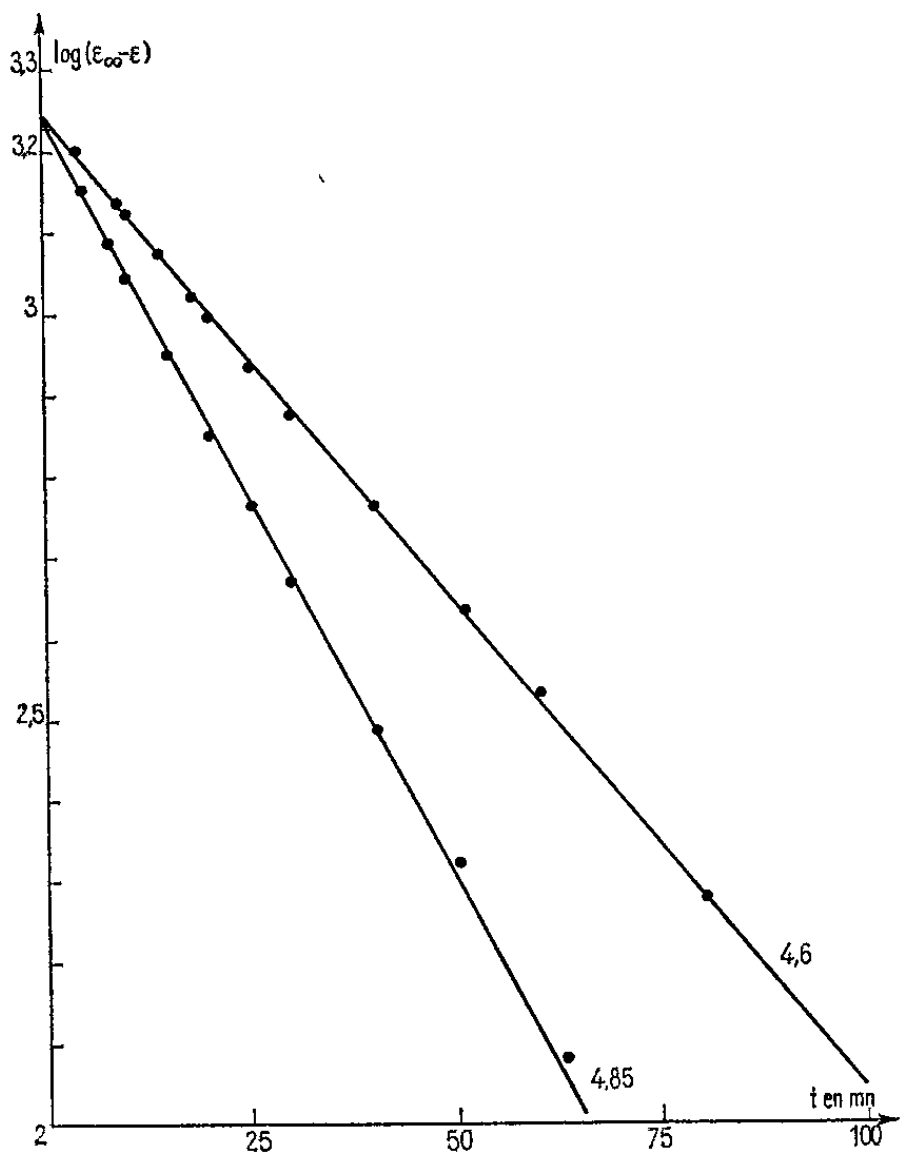


Fig. 1. — Dégradation de l'*o*-chloronitrobenzène. CH_3OK 4,6 et 4,85 M.

Les variations de la constante de vitesse avec la concentration du méthoxyde sont exponentielles; par contre, elles sont linéaires avec son activité, déduite de la fonction d'acidité H_M [11], avec une pente de 0,58 pour le para- et de 0,71 pour l'orthochloronitrobenzène. Pour une concentration de 3,05 M, les deux constantes de vitesse sont égales et le rapport k_p/k_o s'inverse (*fig.* 2).

Discussion. — Les résultats montrent l'intérêt de la fonction d'acidité pour l'étude de telles substitutions nucléophiles en milieu concentré et font apparaître que le coefficient 2/3 déjà trouvé dans certaines dégradations ([4]) est purement fortuit puisque dans les mêmes conditions, il varie ici de 0,58 à 0,71 [ce coefficient semble de plus invariant avec la température ([12])].

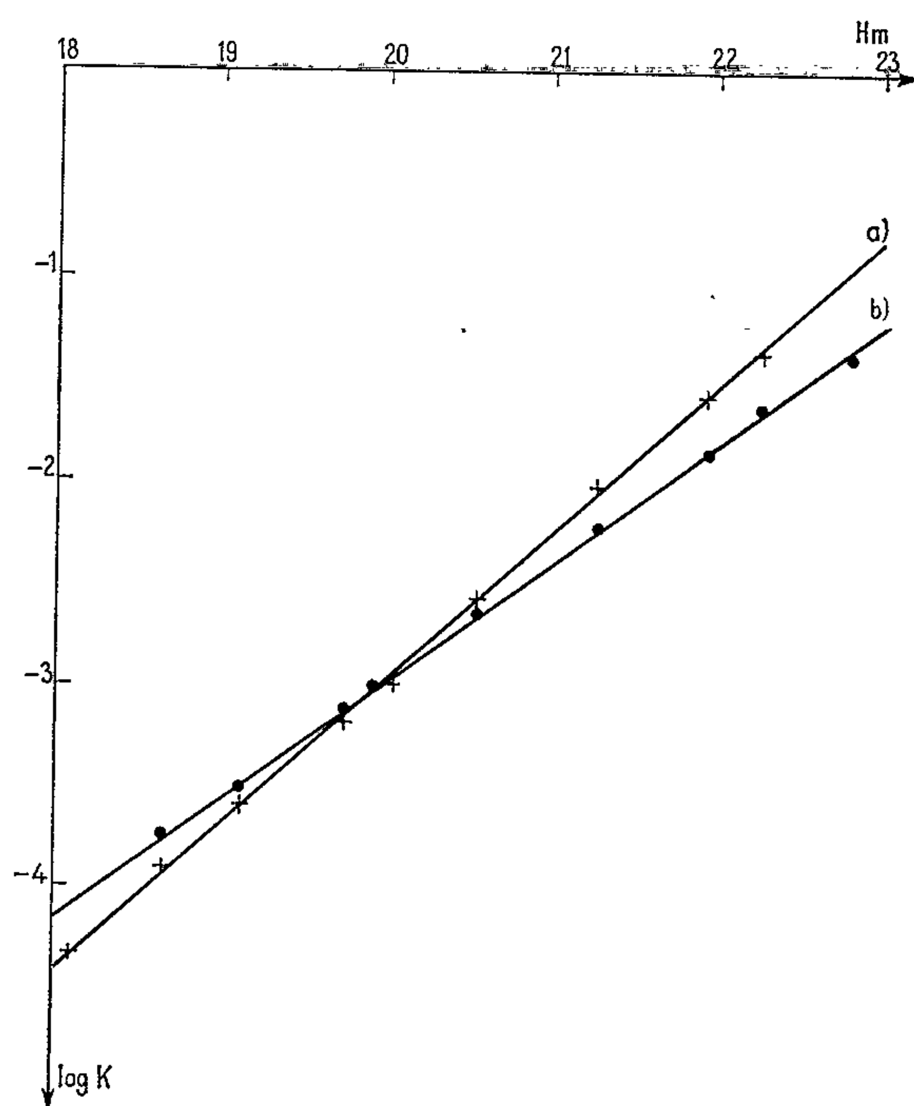


Fig. 2. — Courbes $\log k = f(H_M)$.
(*a*) *o*-chloronitrobenzène;
(*b*) *p*-chloronitrobenzène.

Dans la réaction des alkoxydes sur les chloronitrobenzènes n'interviennent pas de protons, de sorte que contrairement aux amines primaires et secondaires, il ne peut se former de liaison hydrogène dans l'état de transition ortho si l'on accepte l'hypothèse de Chapman ([13]) renforcée par le fait qu'une amine tertiaire ([6]) donne un rapport k_o/k_p inférieur à 1, comme le méthoxyde de potassium dilué.

Dans les solutions de méthoxydes concentrés, la concentration des molécules libres de méthanol diminue fortement et le renversement inattendu du rapport k_o/k_p est vraisemblablement lié à ce facteur. L'état de transition de la substitution ortho nécessiterait une participation moins importante des molécules de solvant que celui de la substitution para; la croissance du rapport k_o/k_p avec H_M serait ainsi due, non à une augmentation de la vitesse de dégradation de l'orthochloronitrobenzène, mais plutôt à une diminution de celle de l'isomère para.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. SCHAAL et F. PEURÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2638.
(2) R. SCHAAL et J. C. LATOUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2177.
(3) R. SCHAAL et C. VERMESSE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2334.
(4) J. BARBAUD, C. GEORGOULIS et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2533.
(5) C. VERMESSE, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 235.
(6) S. D. ROSS et M. FURKELSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2603.
(7) W. GREIZERSTEIN, R. A. BONELLI et J. A. BRIEUX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1026; W. GREIZERSTEIN et J. A. BRIEUX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1032; N. E. SBARBATI, T. H. SUAREZ et J. A. BRIEUX, *Chem. and Ind.*, 1964, p. 1754.
(8) J. F. BUNNETT et R. J. MORATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5051.
(9) A. F. HOLLEMAN, W. J. DE MOOY et J. TER WEEL, *Rec. Trav. chim.*, 35, 1915, p. 1.
(10) J. MILLER et coll., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2926; 1953, p. 1475 et 1952, p. 3552.
(11) F. TERRIER et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567.
(12) J. P. DESTOUESSE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1965.
(13) R. R. BISHOP, E. A. S. CAVELL et N. B. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 437.

(*Laboratoire de Chimie IV, P. C. B., E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nitrure double de magnésium et de silicium.*

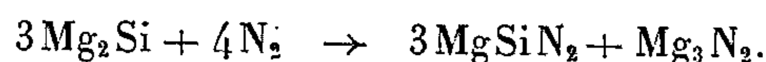
Note (*) de MM. **Jean David** et **Jean Lang**, transmise par M. Paul Pascal.

L'action de l'azote sur le siliciure de magnésium donne naissance à un nitrure double $MgSiN_2$. On l'obtient aussi par l'action réciproque des nitrures de magnésium et de silicium à 1200°C. Ce nitrure double s'oxyde avec formation de métasilicate de magnésium.

Les nitrures doubles de formule $MSiN_2$ dans lesquels M est un métal bivalent, sont très peu connus. On ne trouve décrits, pour les métaux du groupe II, que les seuls composés correspondant à $M = Be$ (1) ou Ca [(2), (3), (5)]. La différence des caractères chimiques de ces deux éléments influence profondément les propriétés et les modes de préparation de ces deux composés. Il nous a donc paru intéressant d'étudier le nitrure double de silicium et de magnésium.

Les deux composés $BeSiN_2$ et $CaSiN_2$ sont obtenus par chauffage des deux nitrures simples, en tube de silice à 1050°C pour celui-ci (4), en nacelle pour celui-là, Be_3N_2 étant un nitrure réfractaire. $CaSiN_2$ peut être aussi préparé par azotation du siliciure CaSi, stable thermiquement (5). Ces deux méthodes convenablement modifiées sont valables pour la préparation de $MgSiN_2$.

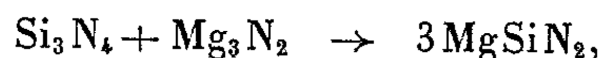
L'action de l'azote sur Mg_2Si, qu'on peut chauffer en nacelle d'alumine, est conduite par paliers successifs de température à 650° puis 900 et 1200°C afin d'éviter au maximum la dissociation du siliciure qui intervient dès 850°C. L'azotation a lieu selon



$$3\,Mg_2Si + 4\,N_2 \rightarrow 3\,MgSiN_2 + Mg_3N_2.$$

Le nitrure de magnésium se sépare et forme un mélange avec le nitrure double avant de se sublimer comme le montre l'analyse radiocristallographique des produits obtenus à 900 et à 1200°C, dans lesquels on détecte aussi des traces de silicium provenant de la dissociation de Mg_2Si.

La synthèse de $MgSiN_2$ a été aussi effectuée par chauffage de mélanges des deux nitrures binaires



$$Si_3N_4 + Mg_3N_2 \rightarrow 3\,MgSiN_2,$$

Mg_3N_2 comme Ca_3N_2 est volatil à haute température et nécessite l'emploi de tubes scellés.

Nos expériences ont montré que le seuil de réaction se situe à 1150°C et qu'à cette température, le nitrure de magnésium commence à réagir sur la silice avec libération d'azote, de silicium et formation d'orthosilicate de magnésium. L'emploi de tubes scellés de silice qu'on doit gainer

pour éviter leur rupture sous la pression des gaz, ne permet donc pas d'obtenir des produits purs. La préparation de $MgSiN_2$ a donc été effectuée en tubes scellés d'acier inoxydable qui restent inaltérés. L'hydrolyse du nitrure de magnésium au cours des manipulations préparatoires est évitée en travaillant, selon les méthodes habituelles, sous atmosphère desséchée.

Le chauffage à 1200°C, sous azote purifié, d'un mélange intime équimoléculaire, pastillé sous 10 t/cm², de Mg_3N_2 et Si_3N_4, conduit après 24 h à un produit dont l'analyse radiocristallographique (Cu-K_α) révèle un spectre original dont nous donnons ci-dessous les principales raies; les spectres des nitrures initiaux ont disparu.

Spectre Debye-Scherrer (Cu-K_α).

4,08	m	1,543	F
3,94	m	1,422	M
2,75	TF	1,404	f
2,64	F	1,379	f
2,49	TF	1,356	m
2,41	TF	1,329	f
2,33	m	1,312	M
1,85	M	1,275	tf
1,81	f	1,246	tf
1,614	m	1,207	tf

Nous avons étudié dans les mêmes conditions et selon les mêmes techniques, des mélanges dont la composition est exprimée par le rapport moléculaire $Si_3N_4/Mg_3N_2 = x$ qui varie de 2 à 0,25. Entre deux limites correspondant respectivement à $x = 0,66$ et x légèrement inférieur à 1,22, existe, comme le prouve l'analyse radiocristallographique, un domaine monophasé. Dans ce domaine les solutions solides riches en Mg_3N_2 ($x < 1$) abandonnent le nitrure double par traitement à l'eau, avec passage en solution du nitrure de magnésium excédentaire par rapport à $MgSiN_2$. A 1200°C, il ne se forme aucun autre composé défini.

Voici les résultats de l'analyse chimique de divers échantillons de nitrure double : (*a*) brut, (*b*) lavé à l'eau acidulée, (*c*) obtenu par traitement en solution légèrement acide d'un produit riche en Mg_3N_2 :

$MgSiN_2$, calculé %, Mg 30,23; Si 34,93; N 34,84; trouvé % : (*a*) Mg 30,1; Si 33,4; N 32,4; (*b*) Mg 29; Si 34,4; N 32,5; (*c*) Mg 29,8; Si 32,9; N 32,2, ils confirment la formule et la réaction proposées.

$MgSiN_2$ est un composé non hygroscopique. Il est insoluble dans les lessives alcalines à froid et les acides minéraux même concentrés et à l'ébullition. La solution d'acide fluorhydrique à 40 % et les lessives alcalines bouillantes réagissent lentement. L'attaque en vue des déterminations analytiques a été effectuée par la soude fondue qui agit rapidement.

En présence d'oxygène à 1250° l'oxydation de $MgSiN_2$ est totale et donne le métasilicate de magnésium comme le prouvent la variation de poids et l'analyse radiocristallographique de l'échantillon.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 106; *Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit. Ceram. Research Assoc. Stoke on Trent*, 1959, p. 136.
(2) L. Wöhler et O. Bock, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 221.
(3) C. Eichel, *Diss. Dresden T. H.*, S. 1/74-63, 1909.
(4) J. Lang et Y. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1456.
(5) H. Franck et V. Louis, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 128.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel oxyde de rhénium : l'oxyde de rhénium (V).* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat**, Mmes **Denise Delafosse** et **Colette Piolet**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé l'oxyde de rhénium (V), Re_2O_5, non isolé jusqu'alors, et montré que cet oxyde peut se former à l'état cristallisé en milieu H_2SO_4 12 M avec la structure quadratique ($a = 5,80 \pm 0,03$ et $c = 12,87 \pm 0,03$ Å). Il est dismutable plus ou moins rapidement par chauffage et même dès la température ambiante en présence d'eau.

Le degré d'oxydation (V) du rhénium est peu stable en solution aqueuse où les composés solides tels que le pentachlorure se dismutent en ions perrhénate et dioxyde. On en connaît cependant quelques complexes en solution suffisamment acide : complexes chlorure, oxalate, tartrate, ferrocyanure et thiocyanate — seul ce dernier de couleur verte, ayant été l'objet d'une étude quantitative ([1]).

Jusqu'à présent l'oxyde de rhénium (V) n'avait pas été isolé. En 1957, nous avions suggéré que le composé bleu transitoirement observable au cours de certains traitements de voie sèche pouvait être l'oxyde de de rhénium (V), ceci en considérant l'ensemble des données bibliographiques sur la réduction des ions perrhénate en milieu sulfurique ([1]) : des solutions de rhénium (V) ont été obtenues, soit avec le chrome (II) (H_2SO_4 60 à 80 %) ([2]), soit avec des amalgames de cadmium (H_2SO_4 6 à 8 M) ([3]) ou bismuth (H_2SO_4 9 M) ([4]), soit par réduction électrochimique sur platine en milieu 17 M; dans ce dernier cas, il peut apparaître un précipité noir qui devient colloïdal par dilution en donnant une coloration bleue ([5]).

Au cours des années suivantes, notre travail sur les composés de rhénium nous a occasionnellement appris qu'il devait exister un nouvel oxyde de structure quadratique décelée par diffraction X, dont le degré d'oxydation serait supérieur à (IV). Brenet et ses collaborateurs ont attribué cette structure qu'ils ont aussi observée à un dioxyde hydraté [([6]), ([7]), ([8])]. Nous avons identifié la phase quadratique après intervention accidentelle de l'oxygène au cours de différents traitements thermiques : dans des oxydes ReO_2aq. dont le degré d'oxydation, après chauffage sous azote, était alors toujours trouvé supérieur à (IV), et, avec l'oxyde ReO_3, dans un condensé bleu à la sortie d'un tube contenant du rhénium traité sous hydrogène. Nous l'avons aussi identifiée dans des mélanges d'oxydes séparés après réduction chimique ou électrochimique des ions ReO_4^- dans l'eutectique Li Cl-KCl et après réduction de l'oxyde Re_2O_7 par l'anhydride sulfureux.

A la suite des observations précédentes nous avons cherché à isoler ce nouveau composé :

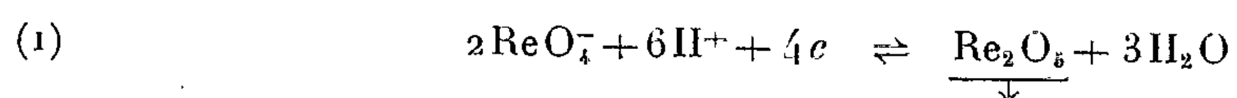
— Nous avons chauffé pendant 48 h à 250°C en tube scellé sous vide un mélange d'heptoxyde et de dioxyde hydraté, en proportion stœchio-

métrique correspondant à la formation de l'oxyde (V). Nous avons bien observé la phase quadratique dans le produit de la réaction, mais accompagnée d'autres oxydes, ReO_2 monoclinique et ReO_3.

— Nous avons étudié la réduction des ions ReO_4^- en solution sulfurique 10 à 12 M, d'abord par voie chimique. Il n'apparaît un précipité que si le milieu est assez concentré : nous avons finalement augmenté la concentration du rhénium (VII) de $1,7.10^{-2}$ à 0,16 M. La réduction par l'amalgame de bismuth nous a donné des produits pour lesquels le rapport n du nombre d'électrons échangés à l'oxydation par ion/gramme de rhénium a été trouvé égal à 2 [(7), (8)], mais il est difficile de séparer un précipité exempt d'amalgame. Nous avons aussi utilisé le chrome (II), en défaut par rapport à la quantité stœchiométrique de 2 équiv. La structure quadratique apparaît dans les composés de rhénium (V) obtenus à partir des solutions les plus concentrées en ions ReO_4^-.

— La réduction électrochimique des ions ReO_4^- nous a paru devoir être une meilleure méthode de préparation. Avec des électrodes de platine, d'or et de graphite, nous avons étudié la formation du nouvel oxyde, comme nous l'avions fait antérieurement pour le dioxyde ReO_2 (9).

D'après les courbes de polarisation $i = f(E)$ aux électrodes de platine et d'or ($S \sim 1\ cm^2$) avant et après dépôt, les réactions électrochimiques dans un bain H_2SO_4 12 M d'ions ReO_4^- 0,16 M sont presque rapides, surtout sur platine : l'ensemble de la courbe correspondant à la réduction avec formation de l'oxyde et à l'oxydation de ce dernier en ions ReO_4^- est presque vertical (à $\sim$0,5 V E. C. S.). Si les réactions :



$$(1) \qquad 2ReO_4^- + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons \underset{\downarrow}{\underline{Re_2O_5}} + 3H_2O$$

étaient rapides, d'après les équations générales des courbes de polarisation (10), le potentiel devrait être indépendant de l'intensité — lorsque les concentrations des ions H^+ et ReO_4^- sont assez élevées pour que le courant d'électrolyse reste négligeable devant le courant maximal autorisé par la diffusion de ces ions.

L'oxydation électrochimique du dépôt a pu être suivie par coulométrie à intensité constante, après lavage par l'acide sulfurique 12 M, dans ce même milieu : la quantité de rhénium (VII) dosée en solution après la montée brusque du potentiel est celle prévue par la loi de Faraday pour la perte de 2 électrons par ion/gramme de rhénium; le précipité bleu noir est donc bien un composé de rhénium (V), ce qui a été vérifié par analyses chimiques.

Nous avons ensuite préparé de plus grandes quantités d'oxyde, de l'ordre du gramme, sur de grandes électrodes, pour procéder à d'autres analyses et étudier son comportement thermique. Nous avons alors constaté que l'oxyde de rhénium (V), stable en milieu sulfurique 12 M, est susceptible de se dismuter par lavage en ions ReO_4^- et dioxyde — et que la vitesse de dismutation varie suivant le mode de préparation : certains précipités ont

pu être lavés à l'acide puis à l'eau, d'autres ont dû être traités par l'acide 12 M, le dioxane et l'éther. Tous ont été séchés sous vide primaire.

Pensant que nos échantillons d'oxyde pouvaient retenir de l'acide sulfurique, nous avons déterminé non seulement n mais le soufre (VI) présent. Nous avons ensuite dosé, après oxydation par le brome et départ de l'excès de cet oxydant, l'acidité des solutions due à l'acide sulfurique retenu et à l'oxydation du produit qui doit libérer 3 ions/gramme d'ions H^+ par ion/gramme de rhénium, s'il s'agit bien de Re_2O_5 [7] :



$$Br_2 + 0,5\,Re_2O_5 + 1,5\,H_2O \rightarrow ReO_4^- + 3\,H^+ + 2\,Br^-.$$

Il a été trouvé 3 à 4 % de soufre, soit 9 à 12 % d'acide sulfurique ($\sim$0,25 mol par Re) dans des échantillons qui ont pu être lavés à l'eau et 6,5 % de soufre dans un oxyde lavé par les solvants organiques. Après avoir déterminé $n = 2$, nous avons obtenu la valeur attendue, $n + 1 = 3$, pour le rapport H^+/Re en retranchant de l'acidité totale des solutions oxydées par le brome celle de l'acide sulfurique. Sommairement séchés 4 h sous vide primaire, les oxydes contiendraient 2 à 3 molécules d'eau par ion/gramme de rhénium. Par séchage à 100° sous vide de 10^{-5} mm de mercure, ils perdent de l'eau, mais pas d'acide, sans être altérés.

A 200° sous vide secondaire, il y a départ d'acide sulfurique qui paraît oxyder le rhénium (V) avec formation probable d'oxyde ReO_3 non cristallisé ($1,8 > n > 1,4$ suivant la durée). Il faut dépasser 200°C pour que, dans ces conditions, l'oxyde (V) restant se dismute en ReO_2 monoclinique et Re_2O_7, cette réaction pouvant être totale à 400°C.

Tous les échantillons d'oxyde (V) que nous avons réussi à dissoudre dans l'acide chlorhydrique 10 M ont donné le spectre d'absorption des complexes chlorure de rhénium (V), avec un coefficient d'extinction à 240 mμ de l'ordre de grandeur de celui déjà indiqué [1].

L'état cristallin de l'oxyde préparé en phase aqueuse est lié à sa vitesse de formation : l'oxyde formé chimiquement en solution diluée d'ions ReO_4^- est amorphe tandis qu'il est cristallisé quand on part de solutions 0,16 M. L'oxyde électrolytique est amorphe lorsque la densité de courant est de l'ordre de 0,5 mA/cm², mais cristallisé pour 30 mA/cm². A 200°C sous vide, les produits amorphes commencent à cristalliser tout en subissant l'altération décrite plus haut.

TABLEAU I.

d (Å).	h, k, l.	d (Å).	h, k, l.	d (Å).	h, k, l.
5,29.....	1 0 1	2,21.....	2 1 3	1,73.....	2 2 4
3,45.....	1 1 2	2,15.....	2 0 4	1,60.....	3 2 1
3,20.....	0 0 4	2,06.....	2 2 0	1,54.....	3 0 5
2,90.....	2 0 0	1,90.....	3 0 1	1,50.....	3 2 3
2,54.....	2 1 1	1,83.....	2 1 5		
2,32.....	1 0 5	1,77.....	3 1 2		

Les paramètres cristallins de l'oxyde quadratique de rhénium (V) varient légèrement suivant les échantillons : *a*, de 5,80 à 5,85 Å et *c*, de 12,87 à 12,98 Å. Les valeurs minimales semblent correspondre aux échantillons les plus purs pour lesquels les distances réticulaires mesurées sont données dans le tableau I.

L'indexation proposée est analogue à celle de la scheelite; la densité ayant été trouvée de l'ordre de 7, il y aurait 4 moles de Re_2O_5 par maille.

En conclusion, le composé quadratique de rhénium (V) bleu noir que nous avons préparé paraît être l'oxyde Re_2O_5 anhydre. Malgré la présence de l'acide sulfurique retenu en solution acide, il ne peut s'agir d'un complexe sulfate : la proportion molaire de sulfate est faible dans les meilleurs cas et plusieurs traitements de voie sèche ont fait apparaître la phase quadratique en l'absence de tout composé de soufre. Jusqu'à présent, seule la réduction en milieu sulfurique — surtout par voie électrochimique — s'est révélée une méthode d'obtention pratique de l'oxyde (V) exempt d'autres degrés d'oxydation, mais le lavage de cet oxyde est difficile, étant donné son instabilité en solution aqueuse. Nos essais d'analyse thermique devront être repris quand on pourra disposer d'échantillons exempts d'acide sulfurique; l'oxyde Re_2O_5, probablement stable jusque vers 200°, semble décomposable sous vide au-dessus de 250° en oxydes Re_2O_7 et ReO_2 monoclinique.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) S. Tribalat, *Rhénium et Technétium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957 et *Traité de Chimie minérale du Professeur Pascal*, Masson, Paris, XVI, 1960.

(2) H. Höleman, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 220, 1934, p. 33.

(3) C. L. Rulfs et P. J. Elving, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3287.

(4) H. Spitzy, R. J. Magee et C. L. Wilson, *Mikrochim. Acta*, 1957, p. 354.

(5) P. Wehner et J. C. Hindman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2873.

(6) G. Coeffier, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 103; K. Traore, *Thèse*, Strasbourg, 1964.

(7) S. Tribalat et M. L. Jungfleisch, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1965.

(8) S. Tribalat, M. L. Jungfleisch et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2109.

(9) S. Tribalat Dj. Mofidi, à paraître et *Thèse* Dj. Mofidi, Paris, 1965.

(10) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

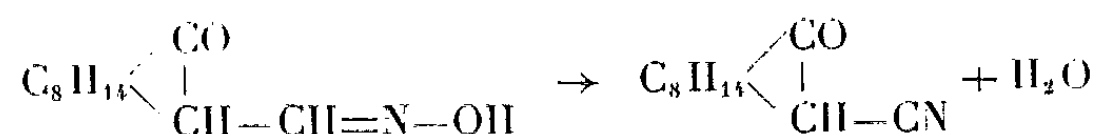
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques produits de condensation du d-cyanocamphre avec les sels de diazonium.* Note (*) de M. **Charles Bertrand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des sels de diazonium benzéniques et naphtaléniques sur le *d*-cyanocamphre nous a permis d'obtenir quelques dérivés azoïques du *d*-camphre. Leurs propriétés chimiques assez particulières ont nécessité l'étude du problème de leur constitution par la spectrographie infrarouge.

Nous avons signalé [1] que certains dérivés α-substitués du *d*-camphre se condensent avec les sels de diazonium et engendrent ainsi des substances colorées douées de l'activité optique. Le but de ces recherches était l'obtention de nouvelles familles de composés organiques présentant les particularités de l'effet Cotton dans le spectre visible en vue d'une étude systématique des relations entre leur constitution et les variations de leurs propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde (pouvoir rotatoire et dichroïsme circulaire).

Nous allons décrire quelques dérivés azoïques du *d*-cyano-3 camphre.

Celui-ci peut être préparé par condensation du *d*-camphre sodé avec le chlorure de cyanogène [2], mais nous avons utilisé de préférence la déshydratation de l'oxime de l'oxyméthylènecamphre d'après la méthode de Bishop, Claisen et Sinclair [3], améliorée par Lapworth [4].



$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CO \\ | \\ CH-CH=N-OH \end{array}\right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CO \\ | \\ CH-CN \end{array}\right. + H_2O$$

L'atome d'hydrogène restant en position 3, rendu particulièrement mobile par la fonction nitrile, peut être remplacé par un groupement azoïque. Pour préparer une famille de ces composés, nous avons fait réagir quelques sels de diazonium benzéniques et naphtaléniques sur le cyanocamphre en solution alcaline. Le précipité obtenu, séparé par essorage, est purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°.

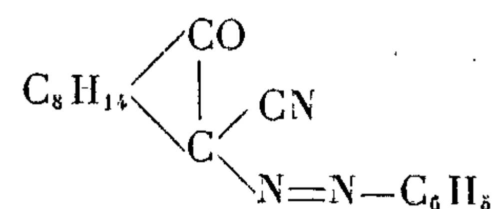
Nous avons ainsi préparé les composés suivants :

	F (°C).	$[\alpha]_D$.
d-cyano-3 camphre	127	+ 44
l, phénylazo-3 cyano-3 camphre [5] (jaune)	155	— 395
l, *o*-tolylazo-3 cyano-3 camphre (jaune)	87-88	— 425
l, *m*-tolylazo-3 cyano-3 camphre (jaune)	121	— 348
l, *p*-tolylazo-3 cyano-3 camphre (jaune)	139	— 320
l, α-naphtylazo-3 cyano-3 camphre (rouge brun)	188	— 662
l, β-naphtylazo-3 cyano-3 camphre (jaune foncé)	125	— 452

Tous ces corps sont colorés en jaune ou en brun. Non seulement le chromophore azoïque confère la couleur à la molécule engendrée, mais encore

son influence se traduit par une exaltation notable de l'activité optique; notons que ces dérivés du *d*-cyanocamphre sont tous lévogyres.

Il paraît normal d'attribuer à ces composés la constitution d'azoïques véritables, le dérivé obtenu avec le chlorure de phényldiazonium étant ainsi le phénylazo-3 cyano-3 camphre :



Cependant il convient de faire remarquer le comportement assez surprenant de ces substances vis-à-vis de certains réactifs :

— la réduction du phénylazo-cyanocamphre par l'hydrosulfite de sodium coupe la molécule au niveau du noyau du camphre avec formation de cyanocamphre et de phénylhydrazine, alors que la coupure des azoïques aromatiques engendre deux amines;

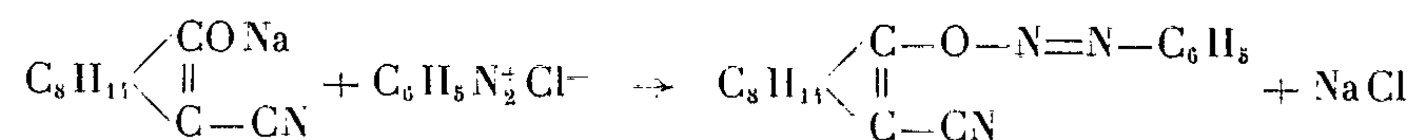
— les radiations ultraviolettes provoquent sa coupure avec régénération du cyanocamphre;

— l'acide chlorhydrique anhydre, en solution éthérée, scinde ce même dérivé en régénérant le cyanocamphre et le chlorure de phényldiazonium qui peut être aisément caractérisé par copulation avec le β-naphtol;

— de même le β-naphtol, en solution alcoolique, agit directement sur lui en déplaçant le copulant initial et en se combinant au radical azoïque pour engendrer le benzèneazo-β-naphtol.

L'ensemble de ces résultats montre une similitude des propriétés chimiques des dérivés azoïques du camphre et des diazoéthers de Dimroth et Hartmann ([6]), par exemple.

Or la formation de diazoéthers peut aussi être envisagée à partir de la forme énolique du cyanocamphre :



Toutefois le processus de la coupure de ces composés et sa facilité ne permettent pas d'exclure la constitution de véritables azoïques.

En effet dans les azoïques mixtes obtenus, le noyau du camphre est très différent d'un noyau aromatique. L'atome de carbone 3 du camphre est surchargé par la fonction nitrile et, de ce fait, sa liaison au groupement azoïque n'est pas comparable à la soudure de ce groupement avec un noyau aromatique : dans ce cas en effet, la liaison est très stable et plus résistante que la double liaison —N=N—.

Les deux structures envisagées présentent une différence essentielle : les arylazo-cyanocamphres possèdent une fonction cétone, tandis que les

diazoéthers dérivent d'un énol. La fonction cétone étant bien caractérisée en spectrographie infrarouge, nous avons fait appel à cette technique pour résoudre ce problème.

La comparaison des spectres du camphre, du cyanocamphre et du produit de condensation du cyanocamphre avec le chlorure de phényldiazonium met en évidence la présence de la même bande cétonique (1735 cm^{-1}).

Ce résultat nous a donc conduit à attribuer la structure azoïque à tous les dérivés obtenus dans la condensation du cyanocamphre avec les sels de diazonium.

Ces substances colorées présentent les particularités caractéristiques de l'effet Cotton déjà dans la région violette du spectre et jusque dans l'ultraviolet; l'étude détaillée de leurs propriétés optiques est en cours.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) P. Bedos et Ch. Bertrand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 498.

(2) A. Haller, *Comptes rendus*, 87, 1878, p. 843.

(3) A. W. Bishop, L. Claisen et W. Sinclair, *Lieb. Ann.*, 281, 1894, p. 314.

(4) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* 77, 1900, p. 1053.

(5) A. Haller et J. Minguin, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 97. (Ces auteurs ont décrit un phénylazo-cyanocamphre sans signaler son activité optique.)

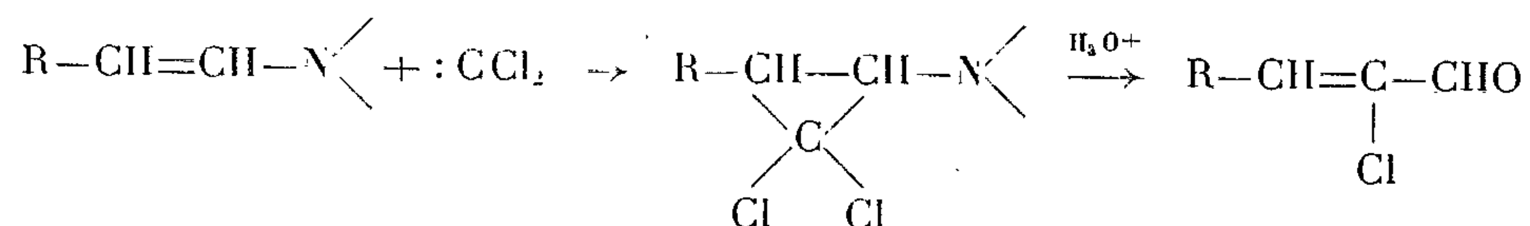
(6) O. Dimroth et M. L. Hartmann, *Ber.*, 41, 1908, p. 4020.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des énamines avec le dichlorocarbène. Synthèse des aldéhydes α-chloro α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Élias Elkik** et **Pierre Vaudescal**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les aldéhydes α-chloro α-éthyléniques ont été obtenus par action du dichlorocarbène sur une aldoénamine. Ces aldéhydes comportent un atome de carbone de plus que l'aldéhyde ayant servi à préparer l'aldoénamine.

L'addition du dichlorocarbène sur une aldoénamine doit conduire à un aminodichlorocyclopropane. Ces composés semblant inconnus, nous n'avons pas cherché à les isoler. Leur hydrolyse conduit à des aldéhydes du type α-chlorocrotonique. Cette réaction peut être schématisée ainsi :



Bien qu'il soit prématuré de discuter du mécanisme de ces réactions dans le cas des aldoénamines envisagées dans cette étude, nous pouvons citer quelques exemples analogues qui peuvent étayer la suite de réactions écrites plus haut.

L'action du dichlorocarbène sur les éthers vinyliques, étudiée d'abord par Parham, conduit, par addition sur la double liaison, à un dichlorocyclopropane alcoxylé [(1), (2)]. Ohno a fait un travail similaire sur les énamines dérivées de cétones cycliques et a pu isoler le dichlorocyclopropane intermédiaire dont la pyrolyse conduit à une cétone α-chlorovinylique avec agrandissement de cycle (3).

Ayant voulu appliquer la technique de pyrolyse, suivant Ohno, aux aldoénamines, nous avons obtenu une décomposition violente du mélange. Par contre, l'hydrolyse acide du mélange réactionnel fournit, avec de bons rendements, les aldéhydes α-chlorovinyliques difficilement accessibles par d'autres procédés et dont seuls quelques exemples étaient connus.

Les énamines ont été préparées par la méthode de Mannich modifiée (4).

Le dichlorocarbène est obtenu par addition de chloroforme à une solution de tertioamylate de sodium dans le benzène. Au tertiobutylate de potassium, généralement employé, nous avons préféré le tertioamylate de sodium, soluble dans le benzène, ce qui permet un meilleur contrôle de la réaction.

Mode opératoire. — Un tiers de mole d'énamine est ajouté à un excès de 10 % de tertioamylate de sodium, et l'on complète avec du benzène jusqu'à un volume de 500 cm³.

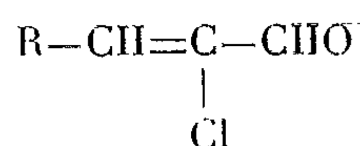
Le mélange est refroidi à 10° et un excès de 15 % de chloroforme est ajouté goutte à goutte en agitant et en se maintenant vers 10°. Après la fin de l'addition, on poursuit l'agitation pendant 2 h à température ordinaire.

On hydrolyse alors par un excès d'acide sulfurique dilué. On décante la phase benzénique, et l'on sèche sur chlorure de calcium.

Le benzène et l'alcool tertioamylique sont enlevés sous pression réduite, l'aldéhyde est ensuite distillé sous vide plus poussé.

Les caractéristiques physiques des aldéhydes R—CH=C(Cl)—CHO obtenus sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.



R.	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).	DNPH (*) F (°C).	Ultraviolet. λ (mμ).	Ultraviolet. ε.	Infrarouge. (cm⁻¹). ν(C=O).	Infrarouge. (cm⁻¹). ν(C=C).	R. M. N. (c) (H)C=C 10⁻⁶.	R. M. N. (c) c/s
C_2H_5....	61-62/$_{17}$	–	181	232 (a)	–	1690	1620	7,00	7
C_4H_9....	50-51/$_{0,6}$	60	170	235 (a)	12 200	1690	1620	7,04	7
C_5H_{11}.....	103-104/$_{18}$	70	176	236 (a)	12 300	1690	1620	6,97	7
C_6H_5....	72-73/$_{0,04}$	50	268	221 (b) 227 292	7 050 6 900 21 400	1685	1605	–	–

(*) DNPH : dinitro-2.4, phénylhydrazone.
(a) cyclohexane; (b) éthanol; (c) valeur de δ par rapport au TMS.

L'aldéhyde C_2H_5—CH=CCl—CHO, instable à la distillation, n'a pu être obtenu très pur; il a été caractérisé par ses spectres ultraviolets, infrarouges et R. M. N. ainsi que par l'analyse de sa DNPH.

A côté de l'aldéhyde α-chlorocinnamique, nous avons recueilli 5 % d'acide benzoïque.

La composition des trois aldéhydes obtenus purs ainsi que des quatre DNPH a été vérifiée par des dosages de C, H, O, Cl et N.

Une étude plus approfondie de ces réactions est en cours.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

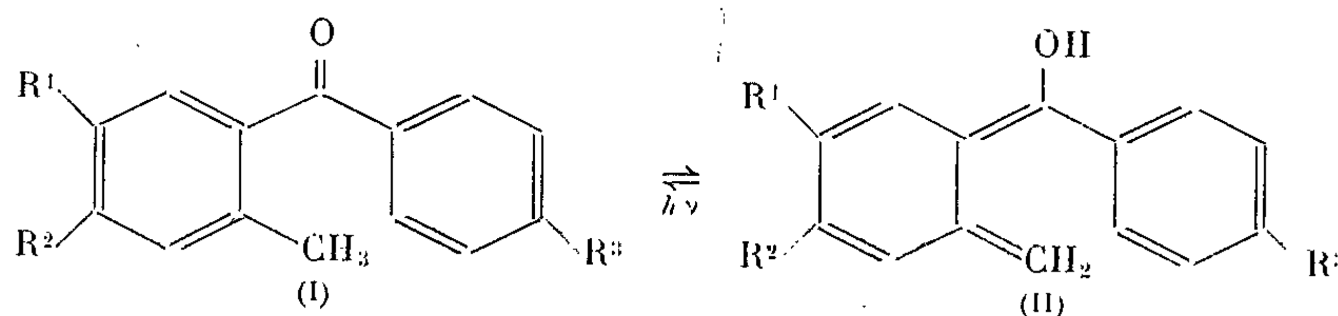
(1) W. E. PARHAM et Coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1755 et 87, 1965, p. 321.
(2) J. C. ANDERSON, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2091.
(3) M. OHNO, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1753.
(4) R. DULOU, E. ELKIK et A. VEILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 967.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

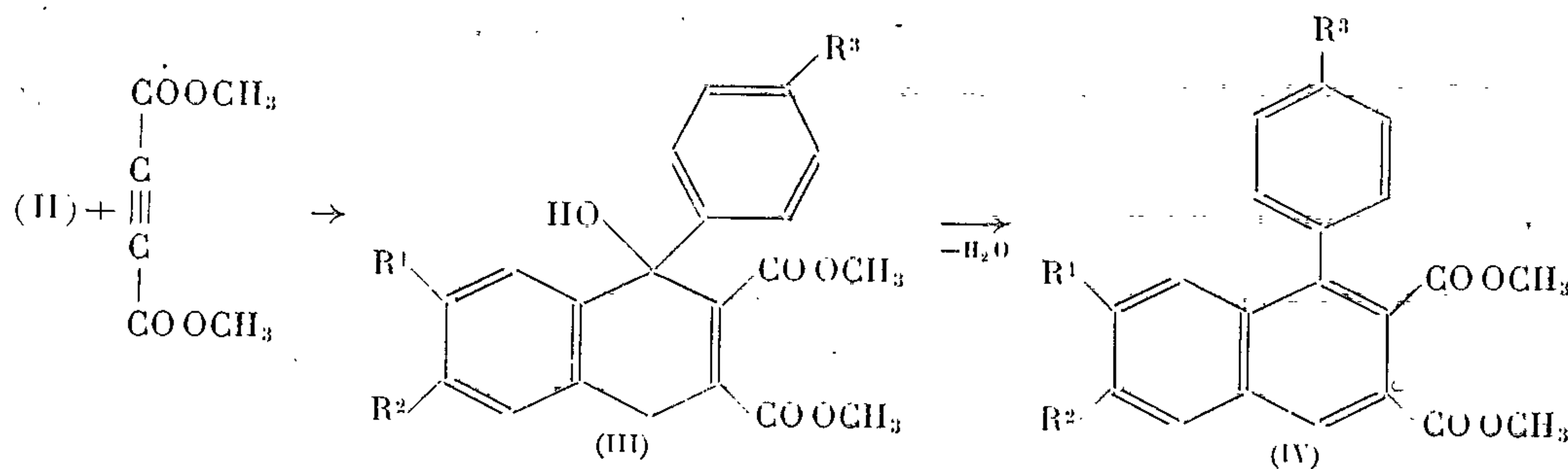
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses diéniques par énolisation photochimique.*
Note (*) de MM. **Michel Pfau**, **Ned D. Heindel** et **Thomas F. Lemke**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quelques *o*-méthylbenzophénones ont été irradiées en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Les dihydro-1.4 dicarbométhoxy-2.3 aryl-1 naphtols obtenus ont été déshydratés pour donner des dicarbométhoxy-2.3 aryl-1 naphtalènes.

L'énolisation photochimique des *o*-alcoylbenzophénones a été démontrée récemment par Yang et coll. [(1), (2)]. Ces benzophénones sont résistantes à la photodimérisation réductive normale en pinacols. Yang [(1), (2)] et Pitts (3) ont montré en effet que, dans ce cas, il y avait enlèvement intramoléculaire d'un hydrogène par le carbonyle n, π^*, triplet, accompagné d'une redistribution électronique, pour donner un diénol. A l'abri de la lumière, le composé cétonique est reformé.



Yang (1) a montré que, dans le cas de l'*o*-méthylbenzophénone (I, $R^1 = R^2 = R^3 = H$), le diénol formé (II, $R^1 = R^2 = R^3 = H$) pouvait être piégé si la réaction avait lieu en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le dihydronaphtol (III, $R^1 = R^2 = R^3 = H$), formé avec un bon rendement, peut être à son tour déshydraté par catalyse acide en un naphtalène diester (IV, $R^1 = R^2 = R^3 = H$).



Nous avons étendu cette réaction à des *o*-méthylbenzophénones diversement substituées.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Benzophénone substituée. (I).	Composé d'addition (III).	Rdt et F.	Composé de déshydratation (IV).	Rdt et F.
Méthyl-2 benzophénone ($R^1 = R^2 = R^3 = H$)	Phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 dihydro-1.4 naphtol ($R^1 = R^2 = R^3 = H$)	82 % ([a]) 113-114° ([a])	Phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 naphtalène ($R^1 = R^2 = R^3 = H$)	78 % 120-121°
Diméthyl-2.4 benzophénone ($R^1 = R^3 = H$; $R^2 = CH_3$)	Méthyl-6 phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 dihydro-1.4 naphtol ($R^1 = R^3 = H$; $R^2 = CH_3$)	81 % 114-116°	Méthyl-6 phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 naphtalène ($R^1 = R^3 = H$; $R^2 = CH_3$)	82 % 112-114°
Diméthyl-2.5 benzophénone ($R^2 = R^3 = H$; $R^1 = CH_3$)	Méthyl-7 phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 dihydro-1.4 naphtol ($R^2 = R^3 = H$; $R^1 = CH_3$)	86 % 146-148°	Méthyl-7 phényl-1 dicarbométhoxy-2.3 naphtalène ($R^2 = R^3 = H$; $R^1 = CH_3$)	89 % 143-145°
Méthyl-2 méthoxy-4' benzophénone ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3O$)	*p*-anisyl-1 dicarbométhoxy-2.3 dihydro-1.4 naphtol ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3O$)	([b])	*p*-anisyl-1 dicarbométhoxy-2.3 naphtalène ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3O$)	82 % ([c]) 132-133°
Méthyl-2 chloro-4' benzophénone ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Cl$)	*p*-chlorophényl-1 dicarbométhoxy-2.3 dihydro-1.4 naphtol ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Cl$)	([b])	*p*-chlorophényl-1 dicarbométhoxy-2.3 naphtalène ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Cl$)	79 % ([c]) 158-159°

([a]) Réf. ([1]) : Rdt 85 % ; F 112°.
([b]) Isolé sous forme d'huile et directement déshydraté en (IV).
([c]) Calculé par rapport à (I).

La diméthyl-2.6 benzophénone, la méthyl-2 acétophénone et la diméthyl-2.5 acétophénone irradiées dans les mêmes conditions en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle n'ont pas formé de produits d'addition et ont été récupérées quantitativement.

Les hypothèses concernant les raisons de ces échecs ainsi que la partie expérimentale relative à ce travail figureront dans un Mémoire ultérieur ([4]).

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) N. C. YANG et C. RIVAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2213.
([2]) E. F. ZWICKER, L. I. GROSSWEINER et N. C. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2671.
([3]) J. N. PITTS Jr., H. W. JOHNSON Jr. et T. KUWANA, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2456.
([4]) *Proc. West V. Acad. Sc.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e et Department of Chemistry, Marshall University, Huntington, West Virginia* 25701, *U. S. A.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile de bromoacétylénique par le phosphite diéthylique sodé. Préparation de β-cétophosphonates à longues chaînes.* Note (*) de MM. **Georges Sturtz** et **Claude Charrier**, transmise par M. Georges Champetier.

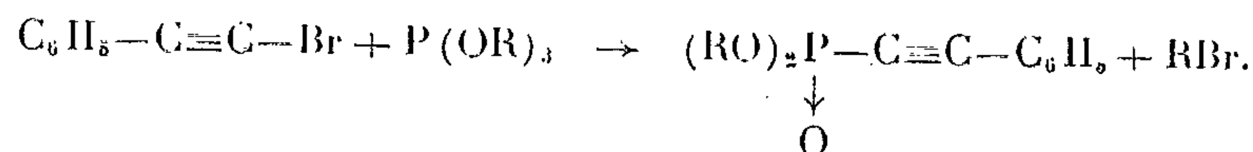
Divers bromoacétyléniques, condensés à froid sur le phosphite diéthylique sodé, ont conduit à des phosphonates α-acétyléniques. Ceux-ci ont été ensuite hydratés sélectivement en β-cétophosphonates.

La littérature met en évidence l'inertie des halogénoalcynes vis-à-vis des attaques nucléophiles (1). Certains solvants nouveaux permettent cependant d'espérer des substitutions nucléophiles plus aisées.

Il a été montré (2) que les thiolates réagissent à —30° dans le diméthylformamide sur le bromo-1 phényl-2 acétylène et d'une manière plus anormale sur le bromoacétylène.

L'hexaméthylphosphotriamide (3) conduit à des condensations magnésiennes en l'absence de catalyseur; dans l'éther, la présence de sels de cuivre ou de cobalt (4) est la seule manière d'éviter l'échange fonctionnel.

D'autre part, l'isomérisation d'Arbuzov des halogénoalcynes sur les phosphites trialcoyliques se limite à certains composés acétyléniques susceptibles de délocalisation électronique (5) :

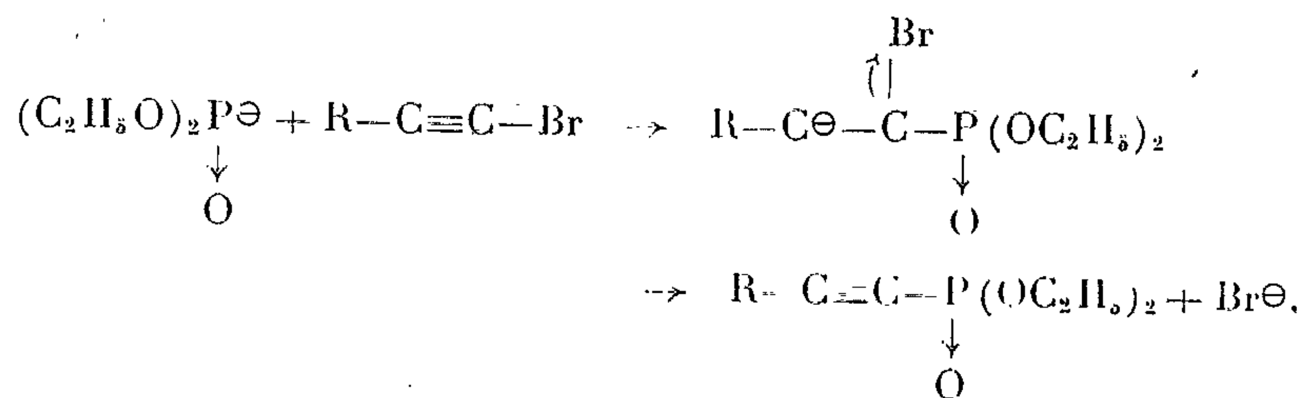


$$C_6H_5-C{\equiv}C-Br + P(OR)_3 \rightarrow (RO)_2P(\rightarrow O)-C{\equiv}C-C_6H_5 + RBr.$$

On retrouve encore ici, le caractère un peu particulier du bromo-1 phényl-2 acétylène comparé aux autres halogénoalcynes saturés.

Il paraissait intéressant d'étudier sur ces acétyléniques le comportement des phosphites dialcoyliques sodés, dont le pouvoir nucléophile est mis en évidence, notamment, par les réactions sur les cétones chlorées (6).

Les condensations ont été effectuées à basse température en milieu éthéré. Il est probable que la réaction procède par une addition nucléophile suivie d'une élimination. Son étude plus approfondie est en cours.



$$(C_2H_5O)_2P^{\ominus}(\rightarrow O) + R-C{\equiv}C-Br \rightarrow R-C^{\ominus}{=}C(Br)-P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2$$

$$\rightarrow R-C{\equiv}C-P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2 + Br^{\ominus}.$$

Dans le tableau I figurent les premiers résultats obtenus.

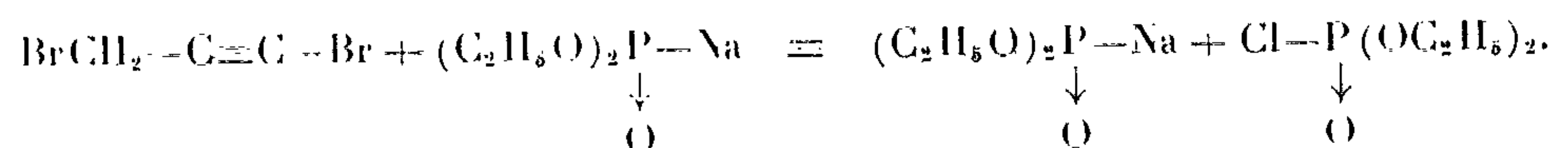
TABLEAU I.

Nos	Produit obtenu.	Formule brute.	Rdt (%).	E(°C/mmHg).	n_D^t.
(I)......	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-CH_3$ ([a])	$C_7H_{13}O_3P$	37	95/0,5	1,4450/24
(II).....	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C_4H_9$	$C_{10}H_{19}O_3P$	50	115/0,6	1,4478/24
(III)....	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C_5H_{11}$	$C_{11}H_{21}O_3P$	73	125/0,4	1,4481/22
(IV)....	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C_6H_{13}$	$C_{12}H_{23}O_3P$	50	128/0,4	1,4470/22
(V).....	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C_6H_5$ ([b])	$C_{12}H_{15}O_3P$	45	139/0,2	1,5310/20
(VI)....	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C(OH)(CH_3)_2$	$C_9H_{17}O_4P$	68	133/0,4	1,4500/25
(VII)...	$(C_2H_5O)_2P(\to O)-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$	$C_9H_{15}O_3P$	65	90/0,4	1,9630/24

([a]) H. NORMANT et G. STURTZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1984.
([b]) B. I. IONIN et A. A. PETROV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 2387.

Quelques remarques sont à faire : les bromoacétyléniques à longues chaînes, moins réactifs, donnent les meilleurs résultats.

Avec le dibromo-1.3 propyne le produit majeur de la réaction a un spectre infrarouge identique à celui résultant de la condensation du phosphite sodé sur le phosphochloridate diéthylique :

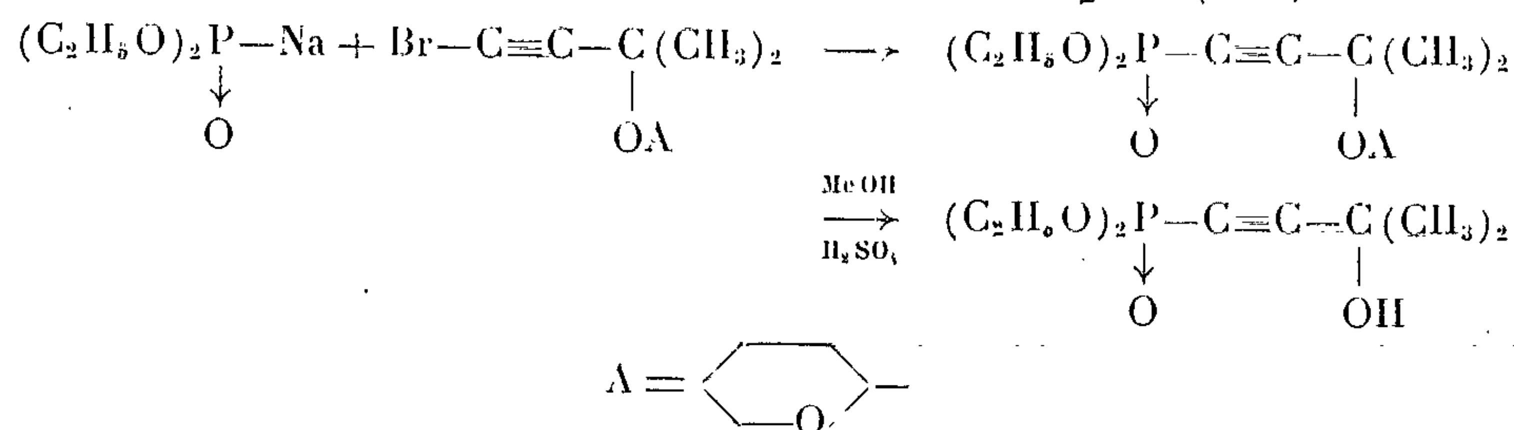


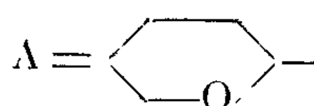
$$BrCH_2-C\equiv C-Br+(C_2H_5O)_2P(\to O)-Na \;=\; (C_2H_5O)_2P(\to O)-Na+Cl-P(\to O)(OC_2H_5)_2.$$

Il doit y avoir une réaction d'échange fonctionnel, liée à l'électropositivité du brome acétylénique. Dans le dibromo-1.3 propyne l'effet inductif du brome propargylique est analogue à celui qui rend plus acide le proton d'un acide bromé.

Avec le bromo-1 phényl-2 acétylène les deux réactions sont concurrentes. Le composé (VI) a été préparé à partir de l'alcool pyrannylé qui a été

libéré ensuite; il a donné par déshydratation le composé (VII).





Ces composés ont été hydratés suivant la méthode habituelle. Ils conduisent quantitativement aux β-cétophosphonates décrits dans le tableau II.

TABLEAU II.

Nos	Produit obtenu.	Formule.	É(°C/mmHg).	n_D^t.	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
(VIII) ...	$(C_2H_5O)_2P(\rightarrow O)-CH_2-CO-CH_3$ ([a])	$C_7H_{15}O_4P$	92/0,2	1,4350/21	43,29	43,10	7,79	7,62
(IX)	$(C_2H_5O)_2P(\rightarrow O)-CH_2-CO-C_4H_9$	$C_{10}H_{21}O_4P$	100/0,3	1,4371/25	50,80	50,47	8,96	9,21
(X).......	$(C_2H_5O)_2P(\rightarrow O)-CH_2-CO-C_5H_{11}$	$C_{11}H_{23}O_4P$	112/0,2	1,4379/24	52,78	52,75	9,26	9,31
(XI)......	$(C_2H_5O)_2P(\rightarrow O)-CH_2-CO-C_6H_{13}$	$C_{12}H_{25}O_4P$	123/0,4	1,4402/22	54,53	54,12	9,53	9,32
(XII)	$(C_2H_5O)_2P(\rightarrow O)-CH_2-CO-C_6H_5$	$C_{12}H_{17}O_4P$	148/0,2	1,5153/22	56,24	56,10	6,68	6,75

([a]) H. NORMANT et G. STURTZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1984

Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) J. A. NIEUWLAND et R. R. VOGT, *The Chemistry of Acetylene*, Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y., 1945, p. 71; M. J. MURRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2662, W. E. TRUCE, H. E. HILL et M. M. BOUDAKIAN, *Ibid.*, 78, 1956, p. 2760; R. TRUCHET, *Ann. Chim.*, 16, 1931, p. 309; V. GRIGNARD et H. PERRICHON, *Ibid.*, 5, 1926, p. 5; J. LOEVENICH, J. LOSEN et A. DIERICHS, *Ber.*, 60, 1927, p. 950; J. U. NEF, *Ann.*, 308, 1899, p. 264; V. WOLF et E. KOWITZ, *Ibid.*, 638, 1960, p. 33; V. WOLF et W. BLOCK, *Ibid.*, 637, 1960, p. 119; J. H. BOYER, C. H. MACK, N. GŒBEL et L. R. MORGAN Jr, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1051; E. OTT et G. DITTUS, *Ber.*, 76, 1943, p. 80.

(2) G. R. ZIEGLER, C. A. WELCH, C. E. ORZECH, S. KIKKAWA et S. I. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, p. 1648.

(3) J. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1876.

(4) H. K. BLACK, D. H. S. HORN et B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1704.

(5) B. I. IONIN et A. A. PETROV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 2387.

(6) G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2333.

(*Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

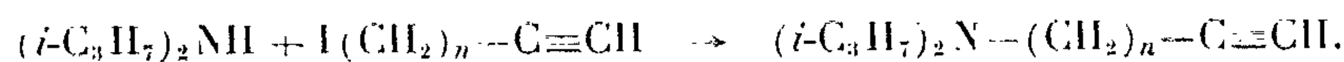
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Étude des composés acétyléniques γ- et δ-diisopropylamines.* Note (*) de Mme **Dina Ziv**, MM. **Martin Olomucki** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les composés de formule générale $(i\text{-}C_3H_7)_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—R$ (R = H, COOH ou $COOC_2H_5$, $n = 3$) se cyclisent par addition intramoléculaire de la fonction aminée sur la triple liaison et conduisent à des dérivés hétérocycliques. Par contre, aucune cyclisation n'a été observée dans le cas où $n = 4$.

Dans des travaux antérieurs nous avons étudié la propriété que possèdent certaines amines γ et δ-acétyléniques de formule générale $R_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—R'$ ($n = 3$ ou 4) de se cycliser dans des conditions déterminées par addition intramoléculaire de la fonction aminée sur la triple liaison. On obtient ainsi des composés ammonium hétérocycliques : dérivés pyrrolidinium dans le cas où $n = 3$ ou pipéridinium si $n = 4$ [(1), (2)]. La vitesse de la réaction est plus élevée pour les amines γ-acétyléniques que pour les composés δ. Elle dépend aussi dans une large mesure de la nature de R', qui favorise la réaction dans l'ordre : alcoyle < H < COOH ou COOR (2). En particulier nous avons observé que les synthèses qui conduisent normalement à des aminoacides $(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-COOH$ [(3), (4), (5)], donnent, lorsqu'elles sont appliquées aux termes dans lesquels $n = 3$ ou 4, exclusivement des isomères hétérocycliques [(6), (7)]. Enfin, la comparaison des acétyléniques vrais (R' = H) comportant en position γ un groupement diméthyl-, diéthyl- ou di-*n*-butylaminé nous a permis de constater que la vitesse de la cyclisation diminue à mesure que la longueur des radicaux portés par l'azote augmente (2).

Il nous a semblé intéressant d'examiner le comportement des composés acétyléniques contenant en position γ ou δ un reste azoté très encombrant, notamment un groupement diisopropylaminé, $(i\text{-}C_3H_7)_2N$-.

Nous avons d'abord synthétisé les amines de ce type à fonction acétylénique vrai, selon le schéma



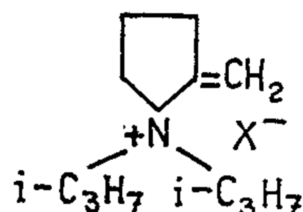
$$(i\text{-}C_3H_7)_2NH + I(CH_2)_n-C\equiv CH \rightarrow (i\text{-}C_3H_7)_2N-(CH_2)_n-C\equiv CH.$$

Nous avons ainsi obtenu :

— le diisopropylamino-1 pentyne-4, ($n = 3$), $\acute{E}_{85}$ 119°, n_D^{20} 1,4425. Chlorhydrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 101°. Picrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 77-79°. Dérivé iodométhylé, $F_{(\text{éthanol + éther})}$ 174-178° ;

— le diisopropylamino-1 hexyne-5, ($n = 4$), $\acute{E}_{10}$ 88-89°, n_D^{20} 1,4460. Chlorhydrate, $F_{(\text{éthanol + éther})}$ 115°. Picrate, $F_{(\text{éthanol})}$ 68°. Dérivé iodométhylé, $F_{(\text{éthanol + éther})}$ 155-157°.

En appliquant les techniques analytiques déjà décrites [2], nous avons constaté que le diisopropylamino-1 pentyne-4 est doué d'une aptitude à la cyclisation bien moindre que le composé diméthylaminé correspondant. Selon la méthode précédemment décrite [2], nous avons isolé le produit cyclique sous forme de sels :



Iodure (X = I), $F_{inst\,(éthanol)}$ 191° et picrate; $[X = C_6H_2(NO_2)_3O]$, $F_{inst\,(éthanol)}$ 195°.

En ce qui concerne le diisopropylamino-1 hexyne-5, nous n'avons observé aucune cyclisation, contrairement au diméthylamino-1 hexyne-5.

La question qui nous intéressait principalement était de savoir dans quelle mesure la carbonatation de ces diisopropylamines acétyléniques s'accompagnerait d'une cyclisation.

En traitant le dérivé sodé du diisopropylamino-1 pentyne-4 par l'anhydre carbonique selon [[3], [4]], nous avons obtenu un produit de $F_{inst\,(éthanol)}$ 217-219° (décomp.), isomère du diisopropylamino-6 hexyne-2 oïque, mais neutre en milieu alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine et, d'après son spectre infrarouge, dépourvu de triple liaison. En nous basant sur ces propriétés, ainsi que sur la spectrographie R. M. N., nous avons attribué au composé obtenu la structure (II) (*voir* schéma plus loin) [8].

En faisant agir sur ce produit l'acide chlorhydrique ou picrique, nous avons préparé, respectivement, le chlorure, $F_{inst\,(éthanol)}$ 214° et le picrate, $F_{(éthanol)}$ 155°, correspondants.

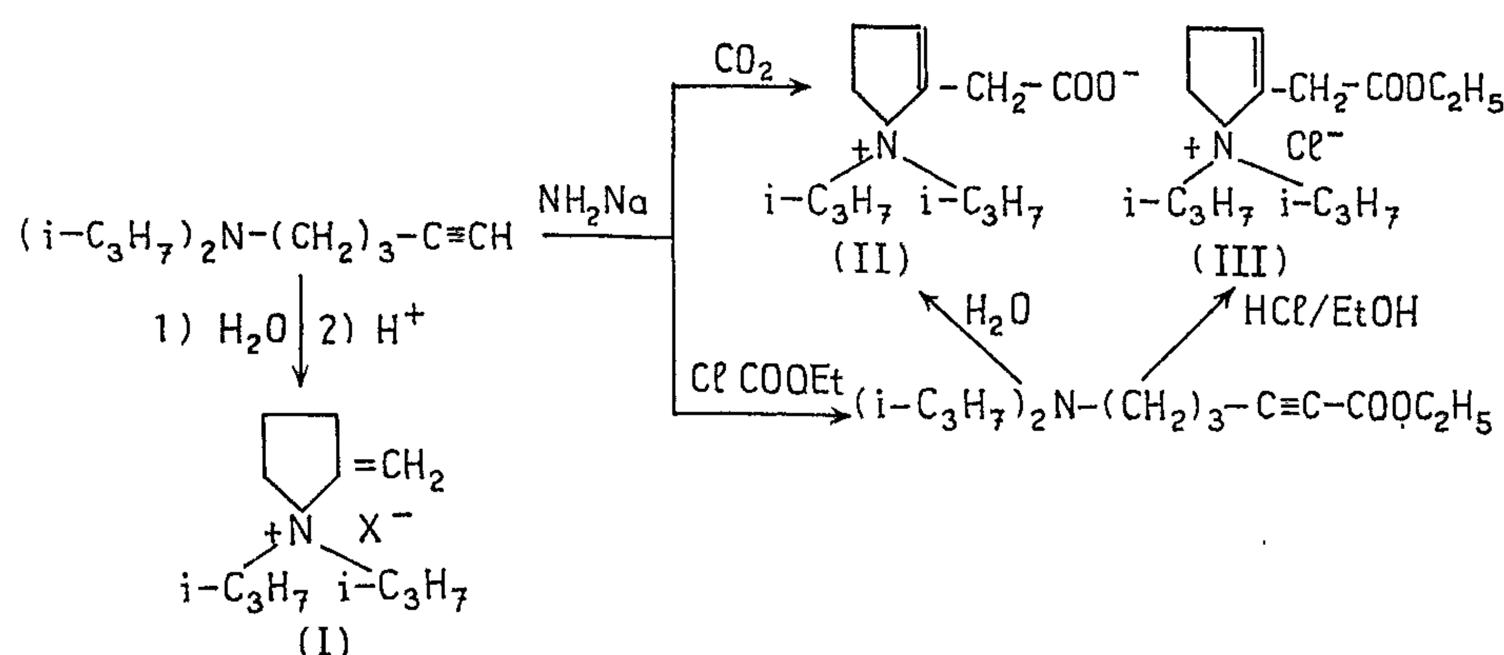
Par action du chloroformiate d'éthyle sur le dérivé sodé du diisopropylamino-1 pentyne-4 en suspension dans l'éther absolu, suivie de l'isolement du produit formé en milieu anhydre selon la technique que nous avons décrite récemment [9], nous avons obtenu le diisopropylamino-6 hexyne-2 oate d'éthyle, $(i\text{-}C_3H_7)_2N{-}(CH_2)_3{-}C{\equiv}C{-}COOC_2H_5$, $É_{0,5}$ 113°, n_D^{20} 1,4615. Dérivé iodométhylé, $F_{(éthanol+éther)}$ 95-97°.

Nous avons voulu examiner l'aptitude à la cyclisation de ce composé.

Mis en présence de l'eau, l'aminoester s'y dissout progressivement. Nous avons pu isoler le produit de la réaction, un solide de F_{inst} 219°, donnant un picrate de F 155° et un chlorure, F 214° (décomp.); ces produits se sont montrés identiques, respectivement, au composé (II) et à ses dérivés. Le diisopropylamino-6 hexyne-2 oate d'éthyle se cyclise donc facilement en présence d'eau et cette réaction s'accompagne d'une saponification de la fonction ester.

En faisant agir l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique sur l'amino-ester acétylénique, nous avons obtenu un chlorure auquel, en nous basant sur ses propriétés, nous avons attribué la formule (III).

Le schéma suivant résume les réactions que nous venons de décrire.



Nous avons étudié ensuite le déroulement de ces synthèses au départ de l'homologue supérieur, le diisopropylamino-1 hexyne-5.

La carbonatation du dérivé sodé de cette amine acétylénique nous a conduits à un produit, $F_{(\text{éthanol+éther})}$ 134°, dont non seulement la formule brute était celle du diisopropylamino-7 heptyne-2 oïque, $(i\text{-}C_3H_7)_2N{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}C{-}COOH$, mais qui était acide en milieu alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine; cette acidité correspondait à celle calculée pour l'aminoacide. En faisant agir sur ce composé l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu un chlorhydrate, $F_{(\text{éthanol+éther})}$ 142°, aliphatique également, car par acidimétrie en solution alcoolique nous avons trouvé 2 équivalents d'acidité. Le spectre infrarouge de ce chlorhydrate contient une bande de la fonction acétylénique bisubstitué.

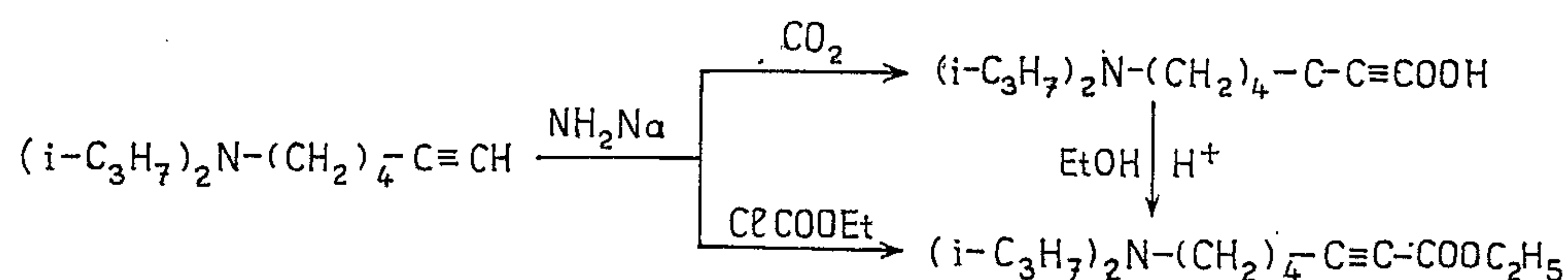
Le diisopropylamino-7 heptyne-2 oïque constitue ainsi le premier exemple d'un acide α-acétylénique ω-aminé, dans lequel les fonctions aminée et acétylénique sont séparées par quatre carbones.

Au cours de son hydrogénation catalytique, le diisopropylamino-7 heptyne-2 oïque absorbe quantitativement deux molécules d'hydrogène. En arrêtant l'opération après fixation de 1 H_2, en présence de palladium sur alumine, nous avons obtenu l'aminoacide éthylénique correspondant, le diisopropylamino-7 heptène-2 oïque, $(i\text{-}C_3H_7)_2N{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}COOH$, F 64°. Par contre, l'aminoacide saturé s'est, jusqu'à présent, montré non cristallisable.

L'action du chloroformiate d'éthyle sur le dérivé sodé du diisopropylaminohexyne, au sein de l'éther anhydre, nous a conduits à l'aminoester acétylénique correspondant, le diisopropylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle,

$(i\text{-}C_3H_7)_2N—(CH_2)_4—C\equiv C—COOC_2H_5$, $É_{0,25}$ 115-118°, n_D^{20} 1,4620; spectre infrarouge : bandes à 2250 cm^{-1} (fonction acétylénique bisubstitué) et 1720 cm^{-1} (groupement carbonyle).

Nous avons pu également obtenir le même aminoester par estérification de l'aminoacide correspondant.



En conclusion, lorsqu'on passe des amines de formule



$$(CH_3)_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—R$$

à des composés $(i\text{-}C_3H_7)_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—R$, on observe un abaissement de la tendance à la cyclisation pour les termes dans lesquels $n = 3$, et sa disparition totale lorsque $n = 4$.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) K. N. Campbell, F. C. Fatora et B. K. Campbell, *J. org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.

(2) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1409; Communication au *XIXe Congrès de l'I.U.P.A.C.*, Londres, 1963; rés. comm., t. A, p. 221; Mémoire en préparation.

(3) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 182.

(4) M. Olomucki, *Ann. Chim.*, (13), 5, 1960, p. 845.

(5) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 286; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2067.

(6) M. Olomucki et I. Marszak; *a. Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239; *b. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1767.

(7) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1130.

(8) Notons que la spectrographie R. M. N. nous a récemment permis de constater que le produit obtenu par carbonatation du diméthylamino-1 pentyne-4, et que nous avons décrit dans des travaux antérieurs [(6b), (7)], avait une structure analogue. La double liaison, sur l'emplacement de laquelle nous avions alors hésité, se trouve dans ce cas aussi à l'intérieur du cycle.

L'ensemble de nos études sur la constitution des produits provenant de la cyclisation des amines acétyléniques, effectuées en collaboration avec M. Basselier, sera publié ultérieurement.

(9) M. Olomucki et D. Ziv, *Comptes rendus*, 261, 1963, p. 477.

(*Centre National de la Recherche Scientifique* et *Institut National de Recherche chimique appliquée, Le Bouchet, Vert-le-Petit, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la carboxylation de la β-décalone* trans. *Préparation de l'amino-3* trans *décahydronaphtol-2* trans cis ([1]). Note (*) de Mme **Annie Pavia**, M. **François Winternitz** et Mme **Renée Wylde**, transmise par M. Max Mousseron.

Parmi les différentes méthodes de carboxylation de la β-décalone *trans*, la méthode faisant appel au carbonate de méthylmagnésium semble être la plus spécifique aussi bien du point de vue de la localisation que de la stéricité de la fonction acide introduite.

Nous avons mis à profit les avantages de cette méthode pour préparer un amino-alcool trans de conformation diéquatoriale certaine.

L'acide décalone-2 carboxylique-3 *trans* a déjà été obtenu par Hückel, par action de l'oxalate d'éthyle sur une β-décalone *trans* dont l'origine implique la présence de l'isomère *cis* ([2]). Or, la réduction par lithium ammoniac liquide de la $\Delta^{1,9}$-octalone-2 permet actuellement de disposer de β-décalone *trans* pratiquement homogène ([3]).

Nous avons utilisé deux méthodes de carboxylation :

1° Action de la neige carbonique sur l'énolate, obtenu par action du triphénylméthylure de potassium en suspension dans l'éther ([4]) sur la β-décalone *trans*. L'acide pur (F 90° déc.; infrarouge, ν_{max} à 1590, 1653 et 1705 cm^{-1}; ultraviolet, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 253$ mμ, $\varepsilon = 3110$) est isolé avec un faible rendement. Il donne une coloration violette avec le perchlorure de fer et se décarboxyle par chauffage en β-décalone *trans*.

2° Action du carbonate de méthylmagnésium en solution dans le diméthylformamide, selon la technique de Stiles ([5]) appliquée dernièrement à la méthoxy-5 tétralone-2 par Pelletier ([6]). Cette méthode conduit avec un rendement de 50 % à l'acide β-cétonique identique au précédent. Ici, la récupération facile de la cétone de départ, permet de carboxyler la totalité de la cétone.

L'ester méthylique, préparé par action du diazométhane sur l'acide, présente toutes les caractéristiques d'un ester β-cétonique; infrarouge ($CHCl_3$), ν_{max} à 1610, 1656, 1710, et 1740 cm^{-1} comparable à la carbéthoxy-2 *t*-butyl-4 cyclohexanone (ν_{max} à 1618, 1660, 1720 et 1745 cm^{-1}) et à la carbéthoxy-2 cyclohexanone (ν_{max} à 1603, 1642, 1704 et 1730 cm^{-1}); ultraviolet, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 256$ mμ, $\varepsilon = 7\,415$; R.M.N. ($CDCl_3$, TMS référence interne), pic très intense à 724 c/s attribué au proton hydroxylique de la forme énolique.

La position du groupement carboxylique a été établie par passage de l'acide β-cétonique à un acide décalinique connu.

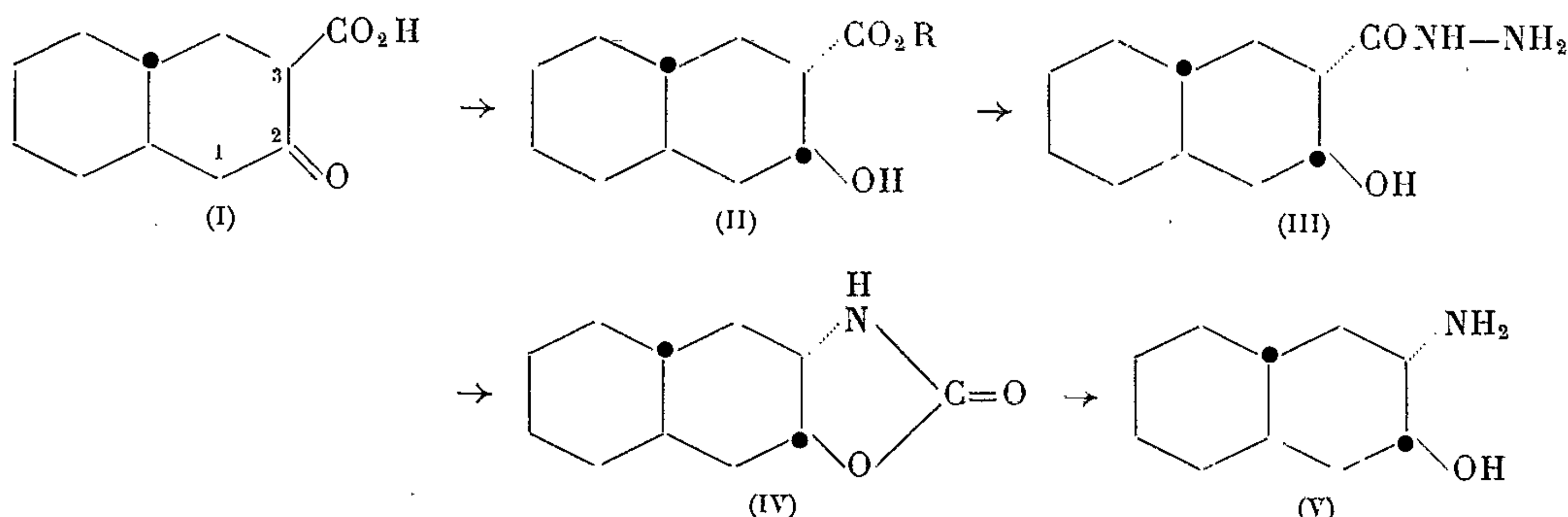
En effet, l'ester traité par l'éthane dithiol selon la méthode habituelle (7) conduit au thiocétal qui est hydrogénolysé par le nickel Raney, en acide décalinique, F 104-106°; amide, F 204°, identique à celui décrit par Dauben (8) comme étant l'acide décahydronaphtalène carboxylique-2 *trans cis*.

Ces résultats sont en accord, quant à la position du substituant introduit, avec ceux trouvés pour la méthylation (9), la formylation (10) et l'halogénation de la β-décalone *trans*. Toutefois Villoti et coll. (11) ont démontré que dans la série 19-nor-3-oxo stéroïde, les pourcentages d'acétate d'énol en 2.3 et 3.4 étaient dans le rapport 2 : 1; d'autre part, Stork et coll. (12) ont montré que l'énanime de la β-décalone *trans* était un mélange dans le rapport 9 : 1 de $\Delta^{2,3}$ et $\Delta^{1,2}$. Enfin on a également montré que les $\Delta^{1,2}$ et $\Delta^{2,3}$ octalines ne présentaient pratiquement pas de différences du point de vue de la stabilité (13). Il semble donc, *a priori*, que la β-décalone *trans* doive conduire obligatoirement aux deux énols (2.3 et 1.2) et les réactions d'alcoylations de cette cétone à des mélanges.

L'obtention unique de l'acide en position 3 laisse supposer (6) que, dans les conditions expérimentales employées, la carboxylation étant réversible, l'un des complexes cycliques serait le seul formé à l'équilibre.

Toujours est-il, que l'acide décalone-2 carboxylique-3 ainsi obtenu nous a permis de préparer, selon la méthode de Sicher (14) l'amino-alcool correspondant.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium de l'acide β-cétonique (I) conduit à un acide alcool qui est évidemment un mélange à carboxyle axial et équatorial. L'épimérisation par le méthylate de sodium de l'ester méthylique (diazométhane) permet cependant d'isoler, après saponification l'acide alcool (II) (R = H) pur, F 175-176°, R.M.N. ($CDCl_3$, TMS, référence interne) $H_2 = 5,82\ \tau$, largeur de bande à mi-hauteur $\simeq$ 23 c/s, $H_3 = 7,35\ \tau$, largeur de bande à mi-hauteur $\simeq$ 23 c/s.



L'ester méthylique (II) (R = CH_3) a été transformé en hydrazide (III). Ce dernier est traité par le nitrite de sodium en milieu acide afin d'obtenir l'uréthanne cyclique (IV), qui, après hydrolyse, conduit à l'amino-alcool (V),

F 130° [15]. Le spectre infrarouge de (V) à dilution infinie dans le tétrachloroéthylène : $\Delta\nu_{(OH)} = 97\ cm^{-1}$ [16] et son spectre de R.M.N. ($CDCl_3$, TMS, référence interne) $H_2 = 6{,}83\ \tau$ largeur de bande à mi-hauteur $\simeq$ 23 c/s, $H_3 = 7{,}55\ \tau$, largeur de bande à mi-hauteur $\simeq$ 23 c/s, montrent qu'il s'agit bien du conformère diéquatorial.

Cet amino-alcool (V) est l'un des quatre composés rigides et de conformation déterminée dont nous avions besoin pour parfaire l'étude des équilibres conformationnels des amino-2 cyclohexanols *cis* et *trans*.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) *Cf.* Nomenclature, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 111.
(2) W. Hückel et E. Goth, *Ber.*, 58, 1925, p. 447.
(3) E. E. Van Tamelen et W. C. Proost Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3632.
(4) R. Levine, E. Baumgarten et C. R. Hauser, *Ibid.*, 66, 1944, p. 1230.
(5) M. Stiles, *Ibid.*, 81, 1959, p. 2598.
(6) S. W. Pelletier et P. C. Parthasarathy, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 103.
(7) M. L. Wolfrom et Jr. Karabinos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 909.
(8) W. G. Dauben, R. C. Tweit et Ch. Mannerskantz, *Ibid.*, 76, 1954, p. 4420.
(9) G. Tsatsas, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 217.
(10) A. R. Pinder et Sir R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1224.
(11) R. Villoti, H. J. Ringold et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5693.
(12) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *Ibid.*, 85, 1963, p. 207.
(13) L. Velluz, J. Valls et G. Nomine, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 4, 1965, p. 181.
(14) J. Sicher, F. Sipos et M. Tichy, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 26, 1961, p. 847.
(15) J. Sicher, M. Tichy, F. Sipos, M. Svoboda et J. Jonas, *Ibid.*, 29, 1964, p. 1561.
(16) M. Tichy, J. Sipos et J. Sicher, *Ibid.*, 27, 1962, p. 2907.

(École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue de l'École Normale, Montpellier.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur le Cénomanien et le Turonien du Tinrhert (Sahara algérien) et leurs faunes de Céphalopodes.* Note (*) de MM. **Georges Busson** et **Maurice Collignon**, Correspondant de l'Académie.

Les faunes de Céphalopodes néocrétacés du Tinrhert ont déjà été étudiées en 1957 (¹). Les récoltes méthodiques effectuées depuis cette date, appuyées sur des levés de coupe et de carte d'extrême détail (²) permettent d'enrichir la connaissance de ses faunes d'âge Cénomanien supérieur et Turonien inférieur : de nouvelles formes sont trouvées et leurs localisations stratigraphique et géographique précisées (G. B.). L'un de nous (M. C.) a pu ainsi compléter et développer les études paléontologiques exécutées en 1957 et rappelées ci-dessus. Ces études font l'objet d'un Mémoire qui sera publié aux *Annales de Paléontologie*. Cette Note est destinée à présenter sommairement les principaux résultats obtenus.

Description des coupes-types. — Malgré la très faible épaisseur des niveaux, le ramassage banc par banc a permis de mettre en évidence une succession d'associations paléontologiques très nette.

Région de Fort Flatters. — 1° La corniche surmontant les argiles à gypse du Djoua débute par 7 m de calcaires bruns contenant des *Neolobites* (*N. vibrayeanus* d'Orb.; *N. peroni* Hyatt) dans toute leur hauteur. Dans les derniers décimètres apparaissent, avec les *Neolobites*, *Calycoceras grossouvrei* Spath, *C. boulei* Coll. et *C.* sp. Il s'agit de Cénomanien supérieur.

2° Les 4 m sus-jacents sont caractérisés par la coexistence d'Ammonites cénomaniennes : *Neolobites vibrayeanus* d'Orb., *N. fourtaui* Perv., *N. bussoni* nov. sp. représentée par ce seul exemplaire; *Calycoceras boulei* Coll., *Eucalycoceras pentagonum* Juk. Br. et Hill, *Prothacanthoceras sp.* et de quelques Ammonites à affinité turonienne : *Nigericeras jacqueti* Schn., *N. lamberti* Sch., *Neoptychites* sp. aff. *tælingæformis* Solg. var. *discrepans* Solg. Nous attribuerons cette zone au Cénomanien terminal.

3° Les derniers mètres de calcaires (10 m environ) ne contiennent plus d'Ammonites cénomaniennes. Vers le bas subsistent les *Nigericeras*, dont les deux *Nigericeras* ci-dessus et en outre, *N. jacqueti* Schn. var. *crassecostata* nov. var. et *N. ginouxi* Schn.; en même temps apparaissent les premiers *Discovascoceras* (*D. defrennei* Coll., *D. tesselitense* Coll.), *Vascoceras gamai* Choff. et *Paravascoceras* aff. *cauvini* Chud. Au-dessus, il semble que les *Nigericeras* disparaissent et il ne reste que des représentants des autres genres de Vascoceratidés, avec, en outre, *Leoniceras pavillieri* Perv. Ces calcaires sont donc d'âge Turonien inférieur.

Région d'Oharet. — 1° Les calcaires cénomaniens, toujours riches en *Neolobites*, ne nous ont livré aucun représentant des genres *Calycoceras* ou *Eucalycoceras*. Par contre, au sommet de ces calcaires, nous avons trouvé : *Kamerunoceras tinrhertense* nov. sp.

2° Les niveaux les plus bas du Turonien sont encore caractérisés par la coexistence des Nigericeras (*N. gignouxi* Schn.) et d'autres genres de Vascocératidés : *V. gamai* Choff. *P.* aff. *cauvini* Chud., *D. tessilitense* Coll., *Paramammites laffittei* nov. sp. Au-dessus disparaissent les *Nigericeras*; en même temps apparaissent *Pseudaspidoceras footei* Stol. var. *grecoi* nov. var. et *Paramammites subtuberculatus*, nov. sp. et surtout les *Bauchioceras* (*B. nigeriensis* Woods var. *egrediens* nov. var., *B. bussoni* nov. sp.) qui persistent, avec les *Vascoceras* (*V. gamai* Choff., *D. tesselitense* Coll., *D. defrennei* Coll.), jusqu'au sommet de la série calcaire fossilifère. Au sommet de cette série (ép. totale : 15 à 20 m), on trouve avec les *Vascoceras* et les *Bauchioceras* : *Hoplitoïdes* aff. *ingens* V. Koen em. Solger em. Riedel, *Leoniceras segne* Solg., *Hoplitoïdes hourcqui* nov. sp.

Ainsi, la faune de Céphalopodes du Cénomanien de Fort Flatters se caractérise non seulement par des *Neolobites*, mais aussi par des *Calycoceras*, des *Eucalycoceras*, des *Prothacanthoceras*. Ces éléments nouveaux confirment l'âge cénomanien *supérieur* de ces niveaux. En outre, ils correspondent, comme les *Neolobites* d'ailleurs, à des formes dont la répartition géographique est extrêmement vaste (Angleterre, Provence, Espagne, Afrique du Nord, Madagascar). Ceci souligne l'extrême homogénéisation des faciès amenés par la transgression marine du Cénomanien supérieur, dont on connaît par ailleurs l'importance dans les régions sahariennes depuis les travaux de G. Rolland (1890-1891) (3).

Au Turonien, toute une succession de formes a pu être mise en évidence, plus riche dans la région d'Ohanet que dans la région de Fort Flatters. La presque totalité de la faune est constituée par des *Vascoceratidæ* et *Pseudotissotinæ*.

Du point de vue stratigraphique et cartographique, ces études de détail ont également eu un résultat. Il était classique [(1), (5)] d'admettre pour le Cénomano-turonien de ces régions la succession suivante : 1° sur les argiles à gypse du Djoua, calcaire beige formant corniche attribuée au Cénomanien supérieur; 2° calcaire crayeux apparaissant sur le plateau, au milieu des reg, ou au pied de la falaise suivante, constituée d'argiles vertes; ces derniers calcaires étant attribués au Turonien inférieur. En fait, les calcaires crayeux et le calcaire beige ne représentent que deux modes d'affleurement différents, et en réalité le Turonien inférieur peut être représenté dans la corniche et le Cénomanien supérieur dans les affleurements crayeux du plateau. Dès lors, cartographiquement, il faut grouper l'ensemble de ces calcaires en une seule unité : c'est la solution retenue sur la feuille au 1/500 000, Fort-Flatters (2) qui vient d'être publiée par l'un de nous (G. B.).

Du point de vue paléontologique, ces nouvelles études confirment les analogies déjà signalées (1) entre ces faunes du Tinrhert et celles du Damergou, du Soudan saharien et de la Nigeria. Cette parenté doit trouver

sa source dans des conditions de dépôt extrêmement semblables au Nord et au Sud du Hoggar. La similitude est encore plus frappante si l'on compare les Ammonites de ces gisements à celles récemment déterminées (6), en provenance de Tarfaya (Sud marocain). Ces dernières en effet sont caractérisées par l'absence totale des *Neolobites*, des *Vascoceratidæ* et *Pseudotissotinæ*. Les affleurements de Tarfaya, où les faunes d'Ammonites sont apparues bien avant le Cénomanien supérieur, représentent probablement un point où les mers crétacées étaient plus profondes et certainement plus ouvertes vers le large que celles du Nord ou du Sud du Hoggar.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) M. Collignon, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 367; *Ann. Paléont.*, 43, 1957, p. 113-136.

(2) G. Busson, Carte géologique de l'Algérie au 1/500 000, feuillet Fort-Flatters, 1964.

(3) G. Rolland, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 19, 1891, p. 237.

(4) A. F. de Lapparent et E. Basse, *Bull. Soc. Hist. nat. Afr. Nord*, 39, 1948, p. 138-141.

(5) I. F. P. Beg, Mission BRP Tinrhert, Rapport de fin de campagne, novembre 1956, réf. 1241.

(6) M. Collignon, *Les Céphalopodes crétacés du bassin côtier de Tarfaya* (Notes et Mémoires, Serv. géol. du Maroc, sous presse).

(*Laboratoire de Géologie*
du Muséum National d'Histoire naturelle, Moirans, Isère.

GÉOLOGIE. — *Corrélation entre la valeur du coefficient de dispersion de la biréfringence et l'âge absolu de plagioclases d'origines diverses.* Note (*) de M. **Michel Piboule** et Mme **Michelle Vachette**, transmise par M. Jean Wyart.

Des mesures du coefficient de dispersion de la biréfringence basées sur la méthode de Kuznetsov et Chibukhchjam ont été effectuées sur des plagioclases de granites circonscrits et de roches effusives. Elles nous ont permis de retrouver la relation linéaire entre le coefficient de dispersion de la biréfringence et l'âge, et de la préciser jusqu'à 600 millions d'années.

Définition du coefficient de dispersion de la biréfringence. — La valeur de la biréfringence constitue l'un des critères les plus importants de la détermination des minéraux. Sa valeur se calcule à l'aide de la formule :

$$R = e(Ng - Np).$$

où R est le retard introduit par le minéral, e l'épaisseur de la section du minéral et $(Ng - Np)$ sa biréfringence.

On sait que la biréfringence varie en fonction de nombreux facteurs, et en particulier en fonction de la composition chimique des minéraux. E. A. Kuznetsov ([1]) a montré que le rapport K'_d des biréfringences pour deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 présentait des variations analogues. L'utilisation de ce rapport a d'ailleurs l'avantage d'éliminer l'effet de l'épaisseur de la lame au cours de la mesure, car il est égal au rapport des retards R_1 et R_2 pour chacune des deux longueurs d'onde considérées.

En fait, E. A. Kuznetsov utilise un coefficient K_d qu'il désigne sous le nom de *coefficient de dispersion de la biréfringence.* C'est, multiplié par 100, le rapport des retards r_1 et r_2 mesurés en prenant comme unités les longueurs d'onde correspondantes λ_1 et λ_2. On a donc

$$K_d = 100\frac{r_1}{r_2} = 100\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \times \frac{R_1}{R_2}.$$

Les retards R_1 et R_2 sont mesurés au moyen d'un compensateur de Berek, sur une section de plagioclase dont l'axe N_m est orienté suivant l'axe optique du microscope, grâce à une platine universelle. Dans ce travail nous avons utilisé deux filtres ([2]) dont les longueurs d'onde sont respectivement 4 400 et 6 600 Å.

Relation entre le coefficient de dispersion de la biréfringence et l'âge des plagioclases. — Lors de l'étude sur la comparaison de la dispersion de la biréfringence et de la composition des minéraux, Kuznetsov ([3]) a montré qu'il existe une relation entre le coefficient de dispersion et la teneur en argon. Dans certains cas favorables, le coefficient de dispersion est en relation directe avec le rapport A/K, c'est-à-dire avec l'âge à l'argon du minéral.

Chibukhchjam [4] a démontré que le meilleur matériel à ce sujet était constitué par les feldspaths calco-sodiques. Cet auteur a donné, pour des plagioclases d'âge connu, un diagramme montrant une relation linéaire entre l'âge et le coefficient de dispersion. La droite a été construite jusqu'à 160 millions d'années pour des longueurs d'onde de 4 570 et 7180 Å. Les écarts maximaux entre les âges donnés par les méthodes radiométriques et ceux donnés par le coefficient de dispersion n'ont pas excédé 8 %.

L'étude que nous avons faite a eu pour but de retrouver cette relation. Pour ce faire, nous nous sommes servi, soit de roches volcaniques bien datées stratigraphiquement, soit de granites de type circonscrit, datés par la méthode rubidium-strontium. Les échantillons ainsi que les résultats obtenus par les deux méthodes ont été groupés dans le tableau ci-dessous. La figure donne la répartition des points représentatifs de ces différentes roches. Nous avons également reporté sur cette figure la droite obtenue par Chibukhchjam pour d'autres longueurs d'onde.

Cette figure appelle les remarques suivantes :

1° Tous les points se situent sur une droite, jusqu'à 600 millions d'années, sauf celui qui correspond à la rhyolite de Montreuillon, sur laquelle nous reviendrons plus loin;

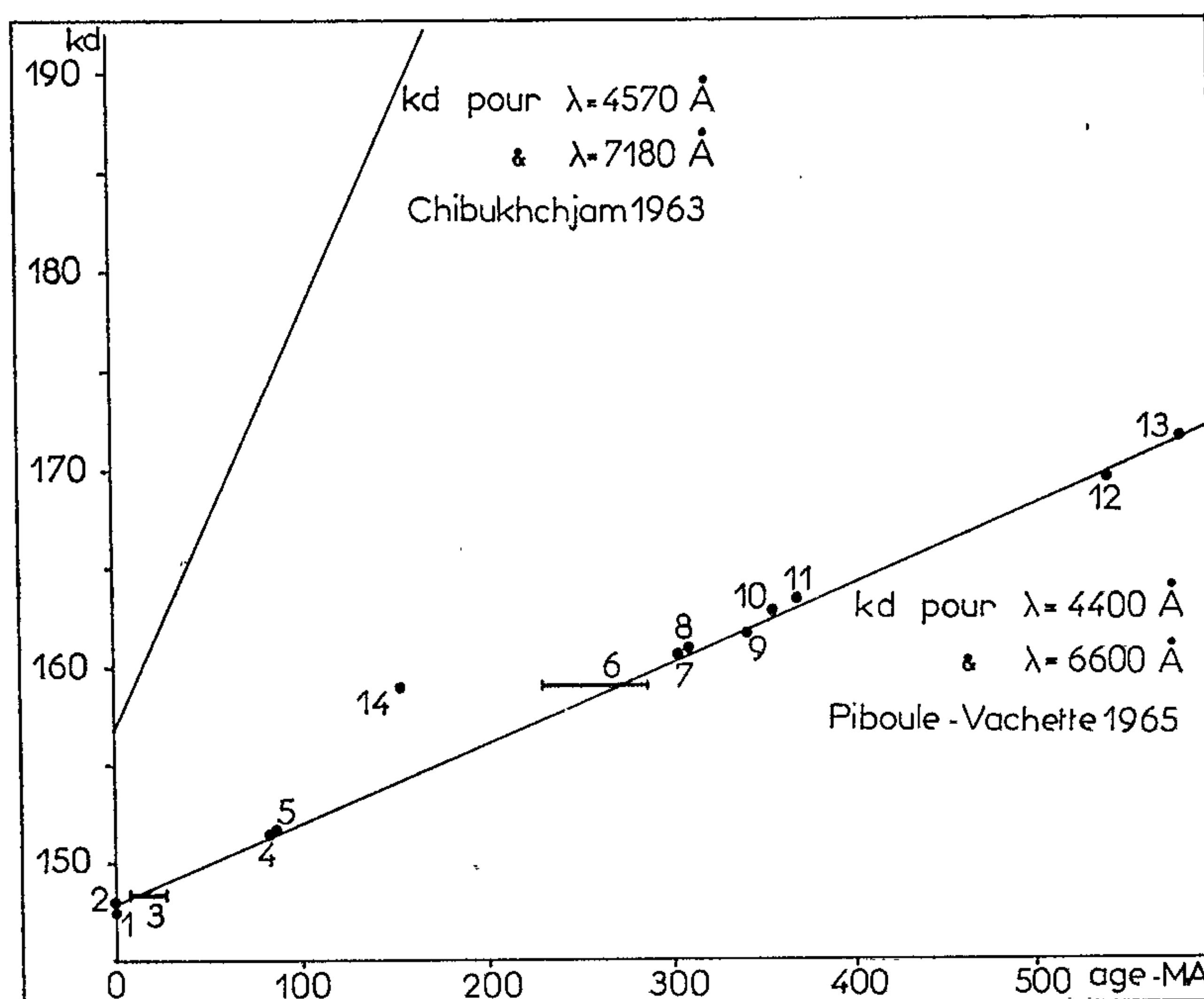
2° La relation déterminée par les auteurs russes est, en fait, linéaire jusqu'à 600 millions d'années au moins;

N° des échant.	Nature du plagioclase et de la roche.	Provenance.	K_d.	Ages (en M. A.).	Méthode de détermination.	Réf.
1.	An 60, trachyandésite	Refuge Citelli, Catane, Sicile (Italie)	147,0	Quaternaire (0-2)	–	–
2.	60, labradorite	Coulée de Fontfreyde (P.-de-D.)	147,4	Quaternaire (0-2)	–	–
3.	60, leucitite	Eifel (Allemagne)	147,9	Miocène (7-26)	Stratigr.	–
4.	20, granite	Sintra (Portugal)	151,0	85	Rb/Sr (biotite)	[5]
5.	12, syénite	Moramanga (Madagascar)	151,1	86	»	[6]
6.	45, esterellite	Agay (Var)	158,4	Permien (225-280)	Stratigr.	
7.	28, granite	Sidobre (Tarn)	160,2	303	Rb/Sr (biotite)	[7]
8.	30, granite	Mayet-de-Montagne (Allier)	160,5	314	»	[7]
9.	27, granite	Gien-sur-Cure (Nièvre)	161,2	332	Rb/Sr (biotite)	[7]
10.	25, granite	St-Gervais d'Auvergne (P.-de-D.)	162,3	347	»	[7]
11.	5, albitophyre	Bourbon-Lancy (S.-et-L.)	162,9	Famennien (345-353)	Stratigr.	[9]
12.	5, granite	In Ekker (Hoggar)	169,3	520	Rb/Sr (roche totale)	[8]
13.	30, rhyolite	Roupeyroux (Orne)	171,3	Base cambrien (570)	Stratigr.	[10]
14.	32, rhyolite	Montreuillon (Nièvre)	159,0	{ 159 Permien (225-280) }	{ Rb/Sr (biotite) Stratigr. }	[11]

3° Le tracé de la droite obtenu ici est différent de celui des auteurs russes en raison de la valeur différente des longueurs d'onde utilisées;

4° La basicité du plagioclase ne paraît pas influer sur la valeur du coefficient de dispersion de la biréfringence;

5° Cas de la rhyolite de Montreuillon : son point représentatif est nettement en dehors de la droite. L'âge apparent du plagioclase par la mesure du coefficient de dispersion de la biréfringence est de 275 M. A., c'est-à-dire permien, alors que l'âge radiométrique de la biotite est juras-



Relation entre le coefficient de dispersion de la biréfringence et l'âge des plagioclases.

sique. En fait, d'après les observations de terrain, cette rhyolite repose sur un granite carbonifère et elle est recouverte par le Trias. Par ailleurs, il existe une silicification des terrains triasiques sus-jacents. Il est possible que l'âge jurassique trouvé pour la biotite par la méthode au strontium résulte d'un lessivage hydrothermal ayant provoqué une perte en strontium 87 radiogénique, sans affecter la valeur du coefficient de dispersion de la biréfringence du plagioclase.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) E. A. Kuznetsov, *Vest. Moscou Univ.*, série IV, Géol., n° 5, 1961, p. 67-77.

(2) Les mesures effectuées par divers membres du personnel du laboratoire nous ont permis de constater qu'il existe une assez forte proportion d'opérateurs peu sensibles à l'extinction dans le rouge, ou à l'extinction dans le bleu.

([3]) E. A. KUZNETSOV, *Méthode de la comparaison de la dispersion de la biréfringence*, édition de l'État, Moscou, 1964.

([4]) CHIBUKHCHJAM, *Acad. Sc. d'Arménie*, U. R. S. S., 37, nº 4, 1964, p. 227-330.

([5]) M. BONHOMME, F. MENDES et Y. VIALETTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3305.

([6]) L. DELBOS, *Bull. du B. R. G. M.*, Paris, nº 1, 1965, p. 79-89.

([7]) Y. VIALETTE, *Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont*, nº 6, Géol. et Minéral., 6e fasc., 1962, 88 pages.

([8]) J. BOISSONNAS, L. DUPLAN, J. MAISONNEUVE, Mme M. VACHETTE et Y. VIALETTE, *Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont*, nº 25, Géol. et Minéral., 8e fasc., p. 73-90.

([9]) *Carte géologique de la France au* 1/80 000, nº 147, feuille de Charolles.

([10]) C. KLEIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2382.

([11]) M. ROQUES, H. SANSELME et Y. VIALETTE, *Rapports Com. En. Atom.* (à paraître).

(*Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences, 5, rue Kessler, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude minéralogique de quelques échantillons de bauxites « tigrées » de la région des Baux (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de

Mlles **Simonne Caillère** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Orcel.

L'étude détaillée de plusieurs bauxites tigrées montre que la composition minéralogique des zones blanches et rouges est presque toujours différente; il est par conséquent difficile d'admettre d'une manière générale que les parties blanches proviennent de la déferrification des parties rouges.

Dans la région des Baux, on trouve des gisements caractérisés par des bauxites présentant des zones blanches et rouges intimement associées. Il peut s'agir de larges bandes flammées de plusieurs mètres de hauteur, généralement plus développées vers le haut de la carrière que vers la base, qui est en majeure partie de couleur rouge. Ailleurs, la bauxite est tigrée, c'est-à-dire formée par l'interpénétration de masses contournées, les unes rouges, les autres blanches, visibles sur un échantillon de la taille du poing. L'étude, sur le terrain, de ces formations a conduit les géologues à considérer que les zones blanches résultaient de la déferrification des parties rouges, d'où le fer aurait été entraîné après sa mise en solution. Si cette hypothèse est exacte, l'étude minutieuse des deux zones de part et d'autre du contact doit mettre en évidence une composition minéralogique ne différant que par la présence d'oxyde de fer dans l'une d'elles.

Premier exemple : Bauxite tigrée des Canonettes (Gi 7783). — Les parties rouges, de même que certains pisolites sombres, sont souvent recouverts par une pellicule ocre, zonée, riche en goethite, sur laquelle reposent directement les parties blanches.

L'analyse thermique différentielle montre que les amas blancs (*b*) sont surtout formés par la boehmite et la kaolinite associées à un peu de gibbsite. Dans les masses rouges (*r*), la gibbsite est plus abondante; par contre, la courbe montre que les pics de la boehmite et surtout de la kaolinite sont beaucoup moins profonds (*fig.* 1). L'étude thermopondérale permet de chiffrer les pertes de poids correspondant à chacun de ces minéraux :

Gi 7783 : *Pertes de poids* (en %).

	0-175°.	175-325° (gibbsite).	325-450° (AlOOH).	450-700° (kaolinite).
Blanc	0,4	1,6	2,4	3,5
Rouge	0,5	3,9	5,0	0,6

L'étude de ces deux parties à l'aide des rayons X confirme les résultats précédents et montre que la partie rouge est riche en hématite.

L'analyse chimique, effectuée sur chacune des deux zones, a donné les résultats placés dans la première partie du tableau suivant :

	Gi 7783.		Gi 7790.	
	Blanc.	Rouge.	Blanc.	Rouge.
SiO_2	7,5	5,0	18,4	8,9
Al_2O_3	70,0	30,4	50,0	31,4
Fe_2O_3	4,0	50,5	6,4	44,0
FeO	0,2	0,4	0,4	0,5
TiO_2	1,8	1,1	2,8	2,7
CaO	0,6	0,8	2,0	0,2
MgO	1,1	0,8	2,0	0,8
Perte au feu	14,9	11,3	17,5	12,0
	100,1	100,3	99,5	100,5
Calcite	—	—	4,5	—
Kaolinite	16	10,5	40	20
Gibbsite	4,5	11,5	14	12
AlOOH	72 } 75,5	22 } 47	29 } 36	20 } 45
FeOOH	3,5	25	7	25
Hématite	0,8	27,8	—	19,3
TiO_2	1,8	1,1	2,8	2,7
	98,6	97,9	97,3	99,0

La partie inférieure du tableau indique l'interprétation minéralogique, qui met nettement en évidence la différence de composition. Si, de la partie rouge, on retranche l'hématite, et si l'on calcule le pourcentage des éléments restants, on obtient 15 % de kaolinite, 16 % de gibbsite, 67 % de AlOOH + FeOOH, composition qui n'est pas celle de la partie blanche.

L'étude à l'aide des rayons infrarouges traduit les résultats de cette analyse; en effet, dans la région de 2,5 à 6 μ (4 000 à 1660 cm^{-1}), les bandes de la kaolinite, de la gibbsite, de la boehmite et du diaspore sont nettement séparées. Même avec un spectrographe à prisme en chlorure de sodium, peu dispersif dans la région, les courbes enregistrées sont très nettes, bien qu'on ne puisse évaluer exactement les différents maximums; la kaolinite montre ses deux pics principaux à 2,72 et 2,78 μ; la gibbsite présente quatre bandes, vers 2,77, 2,85, 2,88 et 2,90 μ, la première se superposant à la deuxième bande de la kaolinite et l'accentuant notablement; la boehmite a deux maximums, à 3,06 et 3,26 μ, alors que le diaspore montre une zone d'absorption vers 3,30-3,50 μ (qui approfondit la deuxième bande de la boehmite) et deux bandes caractéristiques vers 4,75 et 5,85 μ. L'hématite n'a pas de bandes dans cette région, mais elle est très absorbante dans l'ensemble et sa présence a pour résultat d'écraser les courbes en atténuant la hauteur des maximums. Cette méthode permet d'étudier la composition de parties blanches et rouges situées à quelques millimètres l'une de l'autre.

Les courbes obtenues avec l'échantillon 7783 sont analogues à celles du n° 7790 (*fig.* 2). On observe dans la partie blanche beaucoup de

boehmite (B), de la kaolinite (K), du diaspore (D) et un peu de gibbsite (G); dans la partie rouge, on voit plus de gibbsite, moins de kaolinite et de boehmite; le diaspore n'est présent qu'en faible quantité ou disparaît. Les spectres indiquent clairement que les proportions du silicate et des hydroxydes sont différentes dans les deux zones, et qu'il en est de même pour les proportions relatives des divers hydroxydes entre eux.

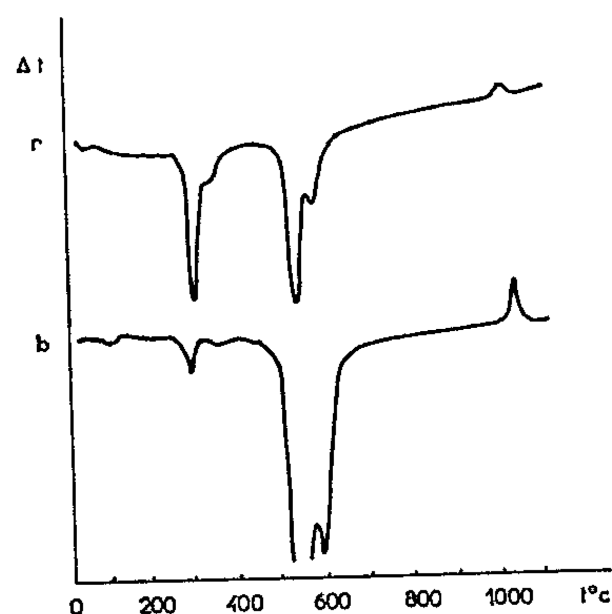


Fig. 1.

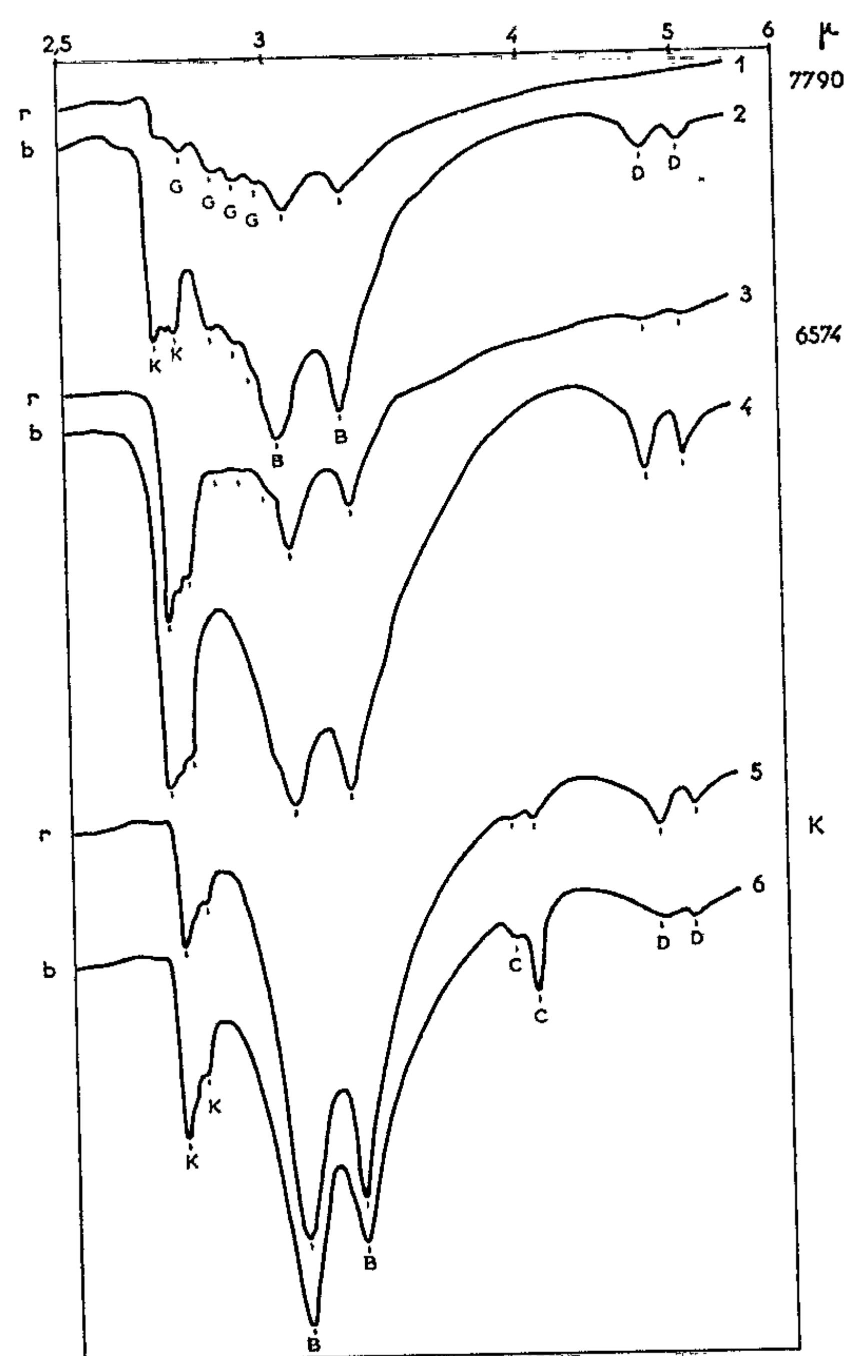


Fig. 2.

Deuxième exemple : Bauxite flammée de la carrière de Manville (Gi 7790). — L'analyse thermique différentielle traduit dans les deux zones une différence de composition qui porte principalement sur les teneurs en boehmite et kaolinite, minéraux moins abondants dans les zones sombres que dans les parties claires. La quantité de gibbsite serait sensiblement du même ordre de grandeur. Ces résultats sont confirmés par l'étude thermogravimétrique; de plus, les rayons X mettent en évidence l'hématite dans la partie rouge. L'analyse chimique, ainsi que l'interprétation minéralogique, figurent dans le tableau précédent. Même après avoir enlevé l'hématite, on ne retrouve pas la composition minéralogique de la partie blanche.

Les spectres infrarouges (*fig.* 2, courbes 1 et 2) correspondent aux poudres analysées. La partie blanche (2) renferme beaucoup de boehmite

et de kaolinite, du diaspore et un peu de gibbsite; dans la partie rouge (1), on note moins de boehmite et de kaolinite, un peu plus de gibbsite, le diaspore disparaît presque totalement et de l'hématite est présente.

Troisième exemple : Bauxite tigrée du Mas de la Guerre (Gi 6574). — Analogue macroscopiquement aux précédentes, elle montre dans l'infrarouge (*fig.* 2) des phénomènes de même ordre. La partie blanche (courbe 4) indique qu'il y a de la kaolinite, de la boehmite et du diaspore, alors que la partie rouge (courbe 3) contient moins de boehmite, très peu de diaspore et des traces de gibbsite; les rayons X y révèlent la présence d'hématite.

Quatrième exemple : Une bauxite zonée de Kirbon est d'aspect très différent. L'ensemble est à grain beaucoup plus fin et il y a peu de pisolites; la partie blanche finement grenue à la loupe est très riche en boehmite, à laquelle s'ajoutent (*fig.* 1, courbe 6) un peu de kaolinite, très peu de diaspore et de la calcite (C). Dans cet échantillon, c'est la partie rouge (courbe 5), homogène et très dense, qui est la plus riche en diaspore; il y a un peu moins de kaolinite et un peu plus de boehmite ferrifère; la calcite disparaît presque. De toutes façons, les rapports silicate-hydroxydes sont toujours très différents. L'hématite, quasi invisible sur un diagramme de rayons X, semble être présente en faible quantité et le fer doit se trouver en majeure partie lié aux hydroxydes.

Cinquième exemple : Une bauxite tigrée provenant de la carrière du château de Manville, peu distante de celle des Canonettes, permet seule de penser que, à cet endroit, c'est bien une déferrification qui a entraîné le blanchiment de certaines zones. En effet, les spectres infrarouges des parties blanches et des parties rouges sont quasi identiques, la seule différence portant sur l'hématite. De même, les courbes thermiques différentielles et thermopondérales sont très analogues.

En résumé, dans la majeure partie des cas, l'étude des zones blanche et rouge au contact montre que la composition minéralogique diffère non seulement par la présence d'hématite dans l'une d'elles, mais surtout par les proportions relatives des composés : kaolinite-hydroxydes, divers hydroxydes entre eux. Signalons aussi que la boehmite est généralement ferrifère dans les parties rouges. Il semble donc difficile d'admettre qu'en général les zones blanches résultent de la différenciation des zones rouges. Toutefois, l'exemple de la carrière du château de Manville prouve que ce processus, admis comme phénomène général par la plupart des géologues, est susceptible de se produire, mais dans des conditions particulières. On est donc conduit à penser que les zones blanches et rouges ont une origine différente et se sont succédées dans le temps, l'apport des éléments constitutifs et les conditions de précipitation ayant varié.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Notions fondamentales pour la géologie de l'Ossola-Tessin; raisons géométriques.* Note (*) de M. **André Amstutz**, présentée par MM. Pierre Pruvost et Paul Fourmarier.

Sur le dépliant que je présente ici, se trouve résumée l'histoire géologique du segment qui est sans doute le plus complexe de la chaîne alpine, mais qui est aussi, par sa complexité, la zone où l'on peut le mieux discerner, le mieux comprendre le mécanisme orogénique et les causes profondes de la formation des Alpes.

Il y a là, en effet, dans ce segment Ossola-Tessin, plus exactement : dans l'espace relativement restreint compris entre le Mont-Rose et les Grisons, le Gothard et les lacs italiens, une multitude de structures très diverses et très compliquées, qui paraissent à première vue particulièrement enchevêtrées et très difficiles à coordonner, mais dans lesquelles j'ai pu cependant, en analysant avec beaucoup de patience et un peu de logique leurs dispositions et leurs recoupements, établir toute une série de distinctions chronologiques et, partant, tout un ordre de succession des diastrophismes créateurs de ces structures.

Cet ordre constitue l'essentiel du dépliant que je présente ici. *Les raisons géométriques* qui m'ont permis de l'établir, je ne les mentionne que succinctement ci-dessous, ne pouvant, en une brève présentation de dépliant, les exposer tout au long, et devant laisser ceci à des pages accompagnées d'autres graphiques, d'autres coupes et cartes, qui devraient normalement paraître bientôt. Mais ce qu'il faut d'emblée faire remarquer ici-même, c'est que cet ordre diffère radicalement du système Argand-Staub et de quelques autres concepts [1] qui ont eu aussi leur vogue. Je n'ai pu l'envisager, cet ordre, puis l'établir sur des bases géométriques certaines, qu'en me libérant préalablement l'esprit de ce système et de ces concepts; après avoir constaté les multiples contradictions spatiales et chronologiques, contradictions évidentes, qu'impliquent ceux-ci, tant entre eux-mêmes qu'avec les faits principaux qu'on peut observer dans l'Ossola-Tessin et dans les autres segments de la chaîne alpine.

Ces quelques remarques préliminaires énoncées, voyons rapidement *les raisons* qui m'ont amené à la succession des phases, à la chronologie des événements tectoniques, que relate le dépliant. Considérons tout d'abord la phase géosynclinale simple et remarquons d'emblée que je suis en plein accord avec Argand pour l'affaissement rapide de la zone Mont-Rose dès le début du Trias. On peut constater, en effet, que dans la zone Mont-Rose il y a une très forte prédominance d'ophiolites et une sédimentation calcaréo-dolomitique restreinte, quasi nulle dans la partie médiane de cette zone; tandis que dans la zone Saint-Bernard c'est l'inverse : peu d'ophiolites, mais sédimentation calcaréo-dolomitique très importante.

Or, la proportion d'ophiolites correspond évidemment à l'importance du volcanisme géosynclinal, qui est lui-même fonction directe de l'intensité des fissurations de l'écorce terrestre que créent des distensions ou étirements de cette écorce. Et il appert donc, dans ces conditions, que non seulement la zone Mont-Rose s'est affaissée et immergée d'une manière relativement rapide, dès le début du cycle alpin, mais qu'elle s'est en même temps étirée et fissurée intensément, de bas en haut de l'écorce terrestre, en livrant passage au magma basaltique subcrustal.

Il est donc évident que la fosse principale du géosynclinal alpin s'est créée d'une manière relativement rapide dans la zone Mont-Rose, avec un très fort volcanisme basaltique; tandis que régnaient des conditions épicontinentales dans l'avant-pays, des conditions intermédiaires dans la zone Saint-Bernard, et, dans la zone Sesia, un affaissement et un volcanisme apparemment moindres que dans la zone Mont-Rose. L'absence de tout conglomérat dans la couverture mésozoïque de la zone Mont-Rose, et la présence de schistes lustrés conglomératiques dans la zone Saint-Bernard, confirment d'ailleurs nettement cette conclusion. Et en plein accord avec celle-ci viennent également les calcaires gris plus ou moins micacés qui s'intercalent entre calcaires dolomitiques et schistes lustrés de la zone Saint-Bernard, mais qui n'existent quasiment pas dans la zone Mont-Rose; ils contribuent à montrer la différence d'évolution bathymétrique de ces deux zones.

Tels sont les faits et la conclusion qui s'impose à propos de naissance et d'évolution du géosynclinal alpin. Il en découle, évidemment, que les géologues qui aujourd'hui encore contredisent Argand en invoquant une « Reliefumkehrung » sont en pleine erreur. Car, si Argand ne s'est pas rendu compte du rôle des ophiolites et du volcanisme qu'elles impliquent, il a très bien conçu l'enfoncement rapide de la zone Mont-Rose, et ce n'est évidemment pas sur ce point, sur cette partie juste de son œuvre, qu'il fallait le contredire.

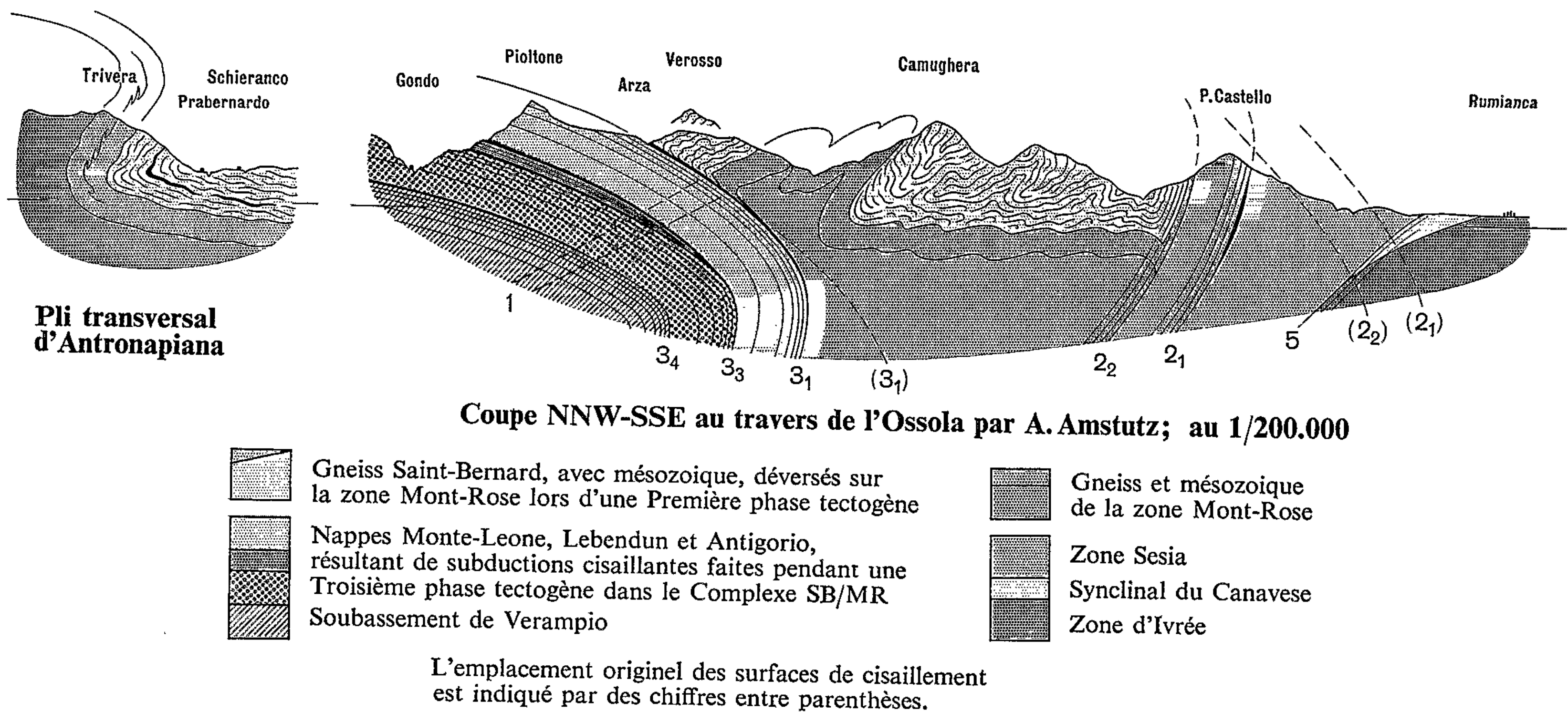
L'essentiel de la phase géosynclinale étant ainsi éclairci, abordons les vastes et classiques déversements Saint-Bernard sur Mont-Rose, et voyons *les raisons* qui me les font attribuer à une Première phase tectogène et non, comme on l'a cru pendant des dizaines d'années et comme tant de géologues se l'imaginent encore, aux derniers grands mouvements de la tectogenèse alpine.

Que ces déversements soient antérieurs aux déversements Sesia, il suffit, pour s'en rendre compte, de considérer les retroussements de digitations Saint-Bernard (Wurmli d'Argand) que j'ai analysés dans la vallée de Cogne. Mais, avant même que soient découverts ces retroussements, la géologie alpine ne serait pas restée en stagnation pendant des dizaines d'années sur l'idée fausse d'un déversement SB/MR tardif, postérieur à celui des masses Sesia, si l'on avait considéré un peu mieux le mécanisme que doit inévitablement invoquer une telle conception. Jamais, en effet, on n'a

reconnu ou sérieusement conçu d'éléments Sesia coincés entre Saint-Bernard et Mont-Rose, et jamais non plus on n'a attribué cette absence à une érosion qui aurait eu lieu entre les deux périodes de déversements et qui n'aurait raclé que les parties Sesia susceptibles d'être ensuite engagées entre SB et MR; c'eût été trop invraisemblable. Il a donc fallu, pour justifier la conception contre nature d'un recouvrement SB/MR tardif, que le système Argand-Staub imagine cet encapuchonnement en profondeur, cette tête de nappe MR plantée dans des masses SB (ou Mischabel, ce qui revient au même). Or, la structure approximativement isoclinale des strates sur le flanc septentrional du Grand-Paradis et du Mont-Rose, leur étirement, l'absence de toute compression Nord-Sud dans ces strates, montrent que la formation d'un tel encapuchonnement est en réalité impossible. Il suffit d'un sens élémentaire de la mécanique pour s'en rendre compte et, partant, pour comprendre que les déversements SB/MR sont indubitablement antérieurs aux déversements Sesia. Ces derniers étant éocrétacés (la stratigraphie donnée par Cornelius et Staub pour les nappes grisonnes le confirme), les déversements SB/MR sont vraisemblablement néo-jurassiques et résultent donc d'une Première phase tectogène.

Quelles sont les causes de la phase géosynclinale et des déversements SB/MR que nous venons de considérer ? Ces deux phénomènes ont-ils un lien, une même origine ? Avons-nous en mains un ensemble de données suffisant pour envisager sérieusement un tel problème, suffisant pour chercher et trouver des liens de cause à effet entre la géologie directement visible et ce qui s'est vraisemblablement passé en profondeur ? On peut et l'on doit, à mon sens, répondre fort bien à ces questions. Car les faits et les caractères essentiels que nous avons mentionnés ci-dessus constituent un ensemble de données dont peut découler une réponse rationnelle et complète. Rappelons-les. Tout d'abord, la zone Mont-Rose a correspondu dès le début du cycle alpin à un affaissement et conjointement à une distension de la croûte terrestre, transformant rapidement cette zone en une fosse géosynclinale. En même temps, les zones Saint-Bernard et Sesia ont subi des modifications du même genre mais à un degré moindre. Ensuite, s'est faite une subduction de la zone Mont-Rose sous la zone Saint-Bernard, créant les grands déversements de masses SB dans la fosse géosynclinale et constituant les premiers diastrophismes alpins. Telles sont, brièvement exprimées, les données du problème.

Or, le phénomène géosynclinal alpin, tel qu'il vient d'être éclairci, ne peut se comprendre mécaniquement, ne peut s'expliquer dynamiquement, que par un déplacement latéral de magma subcrustal, une convection horizontale ou subhorizontale amorçant une dépression et conjointement une distension sous la zone Sesia, créant un maximum de dépression et d'étirement sous la zone Mont-Rose, et s'amortissant graduellement, dès la zone Saint-Bernard, vers l'avant-pays. Et seule, une forte accentuation de la même convection magmatique, du même courant



Coupe NNW-SSE au travers de l'Ossola par A. Amstutz; au 1/200.000

Les structures tracées sur la coupe et la carte ci-dessus résultent de la succession des phases suivantes :

Phase géosynclinale :

Dès le début du Trias, étirement et affaissement relativement rapide de la zone Mont-Rose, créant un abondant volcanisme basaltique géosynclinal, mais ne créant qu'une sédimentation calcaréo-dolomitique restreinte et sporadique, quasi nulle dans la partie médiane de cette zone MR. Dans la zone Saint-Bernard, approfondissement et étirement moindres, créant une sédimentation dolomitique et calcaire plus importante, mais un volcanisme géosynclinal beaucoup moins abondant. Dans la zone Sesia, un affaissement et un volcanisme apparemment moindres que dans la zone Mont-Rose. — Puis, des sédimentations gréso-marneuses, mais persistance de grandes différences entre ces zones penniques: volcanisme beaucoup moindre dans la zone SB que dans la zone MR, mais sédimentation détritique et calcaire plus importante, avec conglomérats correspondant prob. à des rides émergées dans la zone SB; la zone MR étant devenue une fosse géosynclinale.

Première phase tectogène, à la fin du Jurassique :

Subduction cisaillante *(phénomène primordial)* puis écoulement par gravité *(phénomène complémentaire et amplificateur)* de masses paléozoïques et mésozoïques Saint-Bernard dans la fosse Mont-Rose, plus exactement: écoulement de ces masses SB sur la couverture mésozoïque essentiellement basaltique de la fosse Mont-Rose. — Puis, deux légères subductions et déformations, par replis, de la nappe SB/MR: sous-phases Loranco et Camughera, que l'on peut désigner par 1_2 et 1_3 — (Jusqu'à ce que j'aie fait comprendre que les vastes et classiques recouvrements Saint-Bernard sur Mont-Rose résultent des premiers grands mouvements de la formation des Alpes, tous les géologues alpins, tous les traités et toutes les autres publications considérant cette question, les attribuaient aux derniers grands mouvements.)

Deuxième phase tectogène, éocrétacée :

Subductions cisaillantes (2_1 et 2_2) et écoulement consécutif de masses Sesia sur le complexe SB/MR. — Très importante dans le segment valaisan-valdotain et le segment grison, cette deuxième phase tectogène a été de faible envergure dans le segment Ossola-Tessin. — Comme le montre la coupe, le front de la nappe SB/MR a été coupé par les cisaillements de cette deuxième phase. — A l'E, la coupure de SB/MR par la deuxième phase passe entre Roveredo et le lac Mezzola, puis dans le Val Bregaglia, près des serpentines mésozoïques MR de Chiavenna.

[**Première modification de racines (phénomène intercalaire) :**
Par une reprise du courant subcrustal primordial dont dérive la Première phase tectogène, s'est fait un début de basculage des surfaces 2_1 et 2_2

Troisième phase tectogène, mésocrétacée, créatrice des nappes simploniques-tessinoises :

Quatre subductions cisaillantes dans le Complexe SB/MR, faites successivement et côte à côte, puis écoulement dans la dépression longitudinale créée par ces subductions. — J'ajoute ici les 8 précisions suivantes pour définir exactement le caractère des nappes simploniques:

1) Ces nappes sont limitées à l'W et à l'E du segment Ossola-Tessin par des surfaces de cisaillement convexes, et ne s'étendent pas cylindriquement au-dehors de ce segment. (Les cannelures de S.Maria in Calanca montrent, pour autant qu'on peut faire abstraction de déformations ultérieures, l'orientation de la subduction 3_1 en ce lieu de la zone orientale, où N.Simano correspond à N.Monte-Leone.)

2) La première des quatre subductions simploniques coupe, cisaille les structures des phases 1 et 2 dans le Val Bognanco, dans le Val Vigezzo, et près de Roveredo (voir coupe et cartes). Ces coupures, que l'on ignorait complètement avant que je les aie fait remarquer (voir la feuille 200.000 Tessin), sont évidemment d'une importance capitale pour comprendre la chronologie de la formation des Alpes.

3) Au-dessus de la surface de cisaillement de cette première subduction, les strates de la nappe Verosso sont coupées avec des angles variant de 0 à 90°, parfois avec des ondulations et des plissotements intenses mettant en évidence une tendance à la compression. Tandis qu'au-dessous de cette surface de cisaillement, les strates Monte-Leone sont très fortement laminées, étirées, avec une schistosité parallèle à cette surface mais graduellement décroissante lorsqu'on s'en éloigne; laminage et cisaillement étant connexes.

4) De même, la schistosité de la nappe Antigorio est parallèle à la surface de cisaillement 3_3 et s'amortit graduellement du dos à la base de la nappe. Et encore de même, au dos du soubassement de Verampio, une schistosité parallèle à 3_4

5) La minceur extraordinaire de la nappe Lebendun par rapport à son étendue ne peut évidemment résulter que de deux subductions cisaillantes faites successivement et côte à côte: 3_2 et 3_3; le dos de la nappe s'étant fait avant la base.

6) Le manque de racines à l'arrière des équivalents orientaux de la nappe Lebendun (Lucomagno et Nara) résulte vraisemblablement de la coupure de 3_2 par 3_3 (voir coupe). (Cf. près de Sion, destruction d'éléments Courmayeur par des cisaillements 6).

7) Le pli du Wasenhorn et du sommet Monte-Leone est vraisemblablement dû à une involution faite lors de l'écoulement des masses simploniques dans la dépression longitudinale créée par les subductions cisaillantes; le régime de plissements de cette zone d'écoulement par gravité contrastant fortement avec l'allure isoclinale de la zone radicale, de la zone de subductions cisaillantes.

8) Les grands plis frontaux des nappes simploniques qui s'étendent de Gebidem à Binn, etc. sont vraisemblablement postérieurs aux structures d'écoulement et d'étalement dans la dépression longitudinale précitée, et proviennent sans doute des compressions faites au-dessus des surfaces de subductions cisaillantes éocènes de la zone Courmayeur-Airolo. (CR. Ac. sc. 13 mai 1957, 26 nov. 62 et 4 nov. 63)

[**Deuxième modification de racines (phénomène intercalaire) :**
Par une nouvelle réactivation du courant subcrustal primordial, incurvation des surfaces 3_1 à 3_4 et accentuation du basculage de 2_1 et 2_2

Quatrième phase tectogène = phase de déformations transversales :

Ces déformations sont vraisemblablement dues aux ajustements isostatiques et aux courants subcrustaux longitudinaux provenant des différences d'importance et d'épaisseur des bourrelets infracrustaux du segment Ossola-Tessin et des segments contigus: valaisan-valdotain et grison. La sédimentation mésozoïque du segment Ossola-Tessin a été, en effet, beaucoup moindre que celles des segments contigus (voir cartes) et il en est forcément résulté, en même temps qu'une tectogenèse très différente, un bourrelet infracrustal moins important. D'où, la création de déformations transversales lors des ajustements isostatiques, dès le Néocrétacé.

A l'W de l'Ossola-Tessin: l'ajustement isostatique qui a créé la surrection du massif Mont-Rose et, par débordement latéral, le grand pli transversal d'Antronapiana, en forme d'S. — Tandis qu'à l'E sont nés les plis transversaux du Splügen et du San-Bernardino, plus aigus, qui dérivent probablement davantage de courants subcrustaux longitudinaux ou obliques, concomitants des ajustements isostatiques.

Quant au plissement transversal du Val Maggia, il paraît être une conséquence des courants subcrustaux qui ont tiré la zone tessinoise orientale de l'W à l'E, au néocrétacé. En effet, en même temps qu'ils créaient les plis du Splügen et du San-Bernardino, ces courants ont créé ici non seulement l'étirement qui a facilité la montée des granodiorites de la grande bande transversale du Val Maggia, mais aussi une très importante dépression transversale, avec écoulement et plissement. (Arch. sc.; 1955, p. 417: Pennides au N et NW du lac de Côme)

Cinquième phase tectogène, éocène (Courmayeur et Canavese) :

Au N, subduction cisaillante Z.Gotthard sous Z.simplonique, et création de la Z. Courmayeur-Airolo (voir CR. Ac. sc. 26 nov. 1962 et 4 nov. 63)

Au S, forte réactivation du courant subcrustal primordial et subduction de la zone d'Ivrée sous la zone Sesia; création de la longue bande synclinale permocarbonifère et mésozoïque dite du Canavese; et probablement accentuation du basculage des surfaces de cisaillement 2 et 3. (Dans cette bande dite Canavese, la feuille Tessin de la « Carte générale » au 200.000 imagine qu'il existe entre Bellinzone et le lac de Côme des tonalites intrusives alpines ou postalpines; mais ce ne sont en réalité que des éléments permocarbonifères appartenant à la « couverture postorogénique hercynienne » que j'ai distinguée et mise en évidence dans le Val d'Aoste et l'Ossola.)

Sixième et septième phases tectogènes :

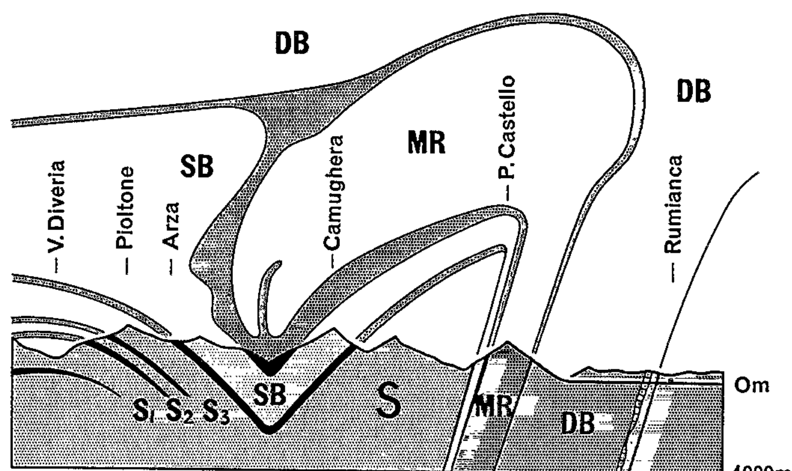
Lors d'une Sixième phase, oligocène: série de subductions cisaillantes, suivie d'écoulement, créant les nappes helvétiques et le remaniement des nappes préalpines sus-jacentes (constituées à l'état embryonnaire par les subductions cisaillantes éocènes); tandis qu'au sud du Pennique, les déformations oligocènes se limitent à une reprise de plissement du Mésozoïque et une ondulation de l'Eocène. — Enfin, lors d'une Septième phase, miocène et pliocène: en même temps que se constituait le Jura et que s'équilibraient encore isostatiquement les zones penniques, le sédimentaire sudpennique a subi aussi quelques ajustements isostatiques et, partant, quelques inclinaisons.

NB. L'hydrographie de l'Ossola (où les vallées de Bognanco, d'Antrona et de Macugnaga drainent les eaux de l'W à l'E) est la négation même du système Argand-Staub et de son troisième principe directeur. Tandis qu'elle est en parfait accord avec tout ce que j'ai exposé ci-dessus.

2me NB. Pour les travaux effectués dans l'Ossola par MM. Bearth et Blumenthal, il faut noter que les observations locales faites par M. Blumenthal sont beaucoup plus utiles que celles de M. Bearth, mais il faut noter aussi que les conclusions de ces deux auteurs, calquées sur le système Argand-Staub, sont complètement erronées (voir l'analyse de ces travaux que j'ai faite en 1954 dans Arch. sc.: Pennides dans l'Ossola).

3me NB. Dans tout ce qui précède, j'ai dû, par objectivité scientifique, critiquer le système Argand-Staub et m'opposer foncièrement aux trois principes directeurs qui le caractérisent; mais mon admiration pour la partie juste de l'œuvre d'Argand est évidemment très grande et je suis vraiment heureux de répéter ici ce que j'ai maintes fois dit et écrit: la découverte des nappes Emilius et Dent-Blanche par Em. Argand est sans doute l'une des plus importantes découvertes faites en géologie, l'une des plus belles découvertes de la science.

Notions fondamentales pour la géologie du segment Ossola-Tessin:



Coupe d'Argand au travers de l'Ossola; 1/400.000

Les teintes sont analogues à celles de la coupe au 200.000 ci-dessous; elles ne diffèrent de celles d'Argand et de Staub que pour les nappes simploniques et le mésozoique.

Cette coupe est à la base du système imaginé par Argand puis repris par Staub pour expliquer la structure des Alpes occidentales et orientales. Elle est, en effet, la première des coupes données par Argand pour expliquer la chaine alpine de l'Ossola à la Méditerranée, et, partant, elle est à la base des explications de Staub et des Ecoles connexes pour les Alpes comprises entre l'Ossola et Vienne.

Trois principes directeurs caractérisent cette coupe au travers de l'Ossola, cette construction fondamentale du système Argand-Staub, qui aujourd'hui encore pèse sur la géologie alpine:
1) le déversement généralisé des nappes vers l'avant-pays,
2) l'enracinement collectif de ces nappes dans une zone dite des racines,
3) une culmination longitudinale de toutes ces nappes dans l'Ossola-Tessin.

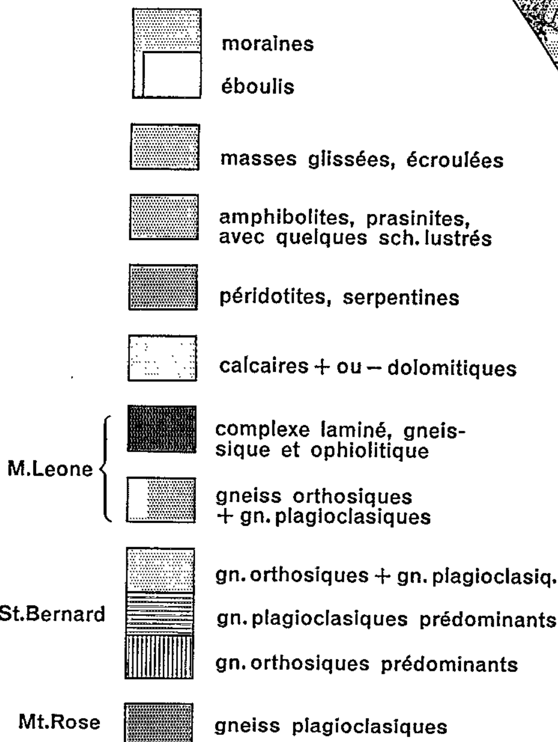
Or, le déversement de masses Saint-Bernard dans la fosse Mont-Rose lors d'une première phase tectogène, et les autres notions nouvelles qu'implique le schéma tectonique tracé ci-dessous, montrent que le premier de ces principes directeurs est complètement erroné, que le deuxième l'est également, et que le troisième l'est aussi. Et il est donc d'autant plus nécessaire d'examiner la carte et la coupe ci-dessous, et de constater qu'elles correspondent exactement, elles, à tous les faits actuellement connus.

Carte géologique du Val Bognanco autour de San-Lorenzo, par A. Amstutz



1/25.000

Le fond topographique provient des feuilles 25.000 Bognanco et Domodossola, aimablement procuré par l'Istituto Geografico Militare le 16 avril 1963.



1/40.000

subcrustal dirigé vers l'avant-pays, peut avoir créé, par entraînement des parties infracrustales et cisaillement oblique au travers de la croûte terrestre, à la fin du Jurassique, cette subduction MR sous SB (2) dont j'ai analysé le mécanisme dans les *Archives des Sciences* (1962, p. 12-14).

En effet, cette notion de courant subcrustal dirigé vers l'avant-pays, et ce mécanisme d'entraînement et de cisaillement, peuvent, seuls, expliquer les différences lithologiques entre ces trois zones penniques et les conditions spatiales et chronologiques des déversements SB/MR. Un sens élémentaire de la géométrie et de la mécanique le montre bien : aucune autre explication, qu'il s'agisse de courants magmatiques verticaux d'origine toujours plus ou moins mystérieuse, de doubles courants ou d'autres causes encore, ne peut donner une solution exempte de flagrantes contradictions dans le temps et l'espace à ces données bien définies du problème.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) Schémas récapitulatifs accompagnant les *Beitr. geol. Karte Schweiz*, Liefg. 71, 1936.

(2) N'est-ce pas aux mêmes causes et à un phénomène analogue qu'il faut attribuer, autour du Pacifique, les séismes profonds dont le lieu des hypocentres peut être représenté schématiquement par une surface s'enfonçant sous le continent et traversant obliquement la croûte terrestre ? N'y a-t-il pas là une Première phase tectogène (SB/MR) d'un Cycle orogénique actuel ?

(41, *quai Wilson, Genève, Suisse.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les affinités des Whaitsiidæ* (*Therocephalia*). Note (*) de M[lle] **Christiane Mendrez**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude des Whaitsiidæ, réunis dans les diverses collections d'Afrique du Sud, nous a conduite à admettre la présence généralisée de dents ptérygoïdiennes dans cette famille. De ce fait, deux conclusions sont à tirer. D'une part, la présence ou l'absence de dents ptérygoïdiennes ne peuvent plus être utilisées comme critère générique à l'intérieur de cette même famille. Ainsi *Aneugomphius* peut être regardé comme un jeune *Whaitsia*. D'autre part, les Whaitsiidæ, famille de Thérocéphales considérée jusqu'à ce jour comme très évoluée, paraissent, en raison de la présence de ce caractère archaïque, moins éloignés des Thérocéphales primitifs qu'on ne l'avait pensé.

Jusqu'à présent, des dents ptérygoïdiennes n'avaient été observées, dans la famille des Whaitsiidæ, que sur le spécimen n° 11 de la collection du Bernard Price Institute (Johannesburg), considéré comme le type d'un genre nouveau, *Aneugomphius ictidoceps*, par R. Broom et J. T. Robinson en 1948 ([1]). Des dents ptérygoïdiennes étaient connues également chez *Hofmeyria atavus* Broom, 1935 ([2]), dont la position systématique reste incertaine : rangé, en 1954, parmi les Pristerognathidæ par S. H. Haughton et A. S. Brink ([3]), ce genre a ensuite été placé, en 1956, parmi les Whaitsiidæ par D. M. S. Watson et A. S. Romer ([4]), puis par A. S. Brink ([5]).

Le B. P. I. ([6]) ayant réuni un grand nombre de crânes de Whaitsiidæ, une recherche plus approfondie a été possible.

Dans la plupart des cas, les crêtes ptérygoïdiennes, très fragiles, sont brisées. Cependant, chez certains spécimens ([7]), de dimensions très diverses, ces crêtes sont conservées, plus ou moins complètement, et toutes présentent alors une ou deux dents ptérygoïdiennes. Ces dents ayant une racine courte, aucune trace d'alvéole n'a pu être observée lorsque les crêtes ptérygoïdiennes ont été détériorées. La fréquence de cette détérioration explique que l'absence de dents ptérygoïdiennes ait été admise, à une exception près, comme caractéristique des Whaitsiidæ. Cette « absence » ne serait en réalité qu'un artefact et c'est, au contraire, la présence de dents ptérygoïdiennes qui paraît générale à l'intérieur de cette famille.

La famille des Whaitsiidæ est donc plus homogène qu'elle n'avait semblé auparavant et la présence (ou l'absence) de ces dents y perd sa valeur de critère générique.

Par conséquent, *Aneugomphius* qui, selon A. S. Brink, 1956 ([8]), était un genre archaïque et nettement différent de *Whaitsia*, peut être maintenant considéré comme un sujet jeune de ce même genre. En effet, les deux critères de distinction — présence de deux canines à chaque demi-mâchoire et présence de dents ptérygoïdiennes — sont des caractères

généraux de la famille des Whaitsiidæ. La démonstration en a été faite, à propos des canines, par A. S. Brink lui-même en 1958 ([9]), et nous avons vu plus haut qu'il en est de même des dents ptérygoïdiennes. Le faible développement des crêtes, cité par A. S. Brink en 1956, comme un autre critère possible, peut être plutôt considéré comme un caractère juvénile.

En 1956, D. M. S. Watson et A. S. Romer doutaient de la valeur d'*Aneugomphius* en tant que genre distinct de *Whaitsia*; il semble donc que les faits observés confirment cette hypothèse.

Les Whaitsiidæ possèdent encore, en commun avec les Thérocéphales primitifs (Pristerognathidæ et Trochosuchidæ), des caractères archaïques tels que la présence de septomaxillaires, de transverses, de tabulaires et d'un interpariétal; par ailleurs, la région postérieure des ptérygoïdes reste importante.

En outre, ces trois familles présentent un ou plusieurs caractères évolués :

— Le fort développement du maxillaire par rapport au lacrymal s'observe à la fois chez les Pristerognathidæ, les Trochosuchidæ et les Whaitsiidæ;

— La grande largeur relative de l'épiptérygoïde n'apparaît que chez les Trochosuchidæ et les Whaitsiidæ;

— Le dentaire est, par rapport aux autres os de la mandibule, plus développé chez les Whaitsiidæ que chez les Pristerognathidæ et les Trochosuchidæ;

— Enfin, on ne note l'absence de postfrontal et la présence d'un rudiment de palais secondaire osseux que dans la seule famille des Whaitsiidæ.

En plus de ces traits évolués, un caractère spécialisé — l'absence totale de postcanines — est propre aux Whaitsiidæ.

En raison de ces particularités, les Whaitsiidæ se distinguent des Thérocéphales primitifs.

Ils en sont, cependant, moins éloignés qu'on ne l'avait pensé, puisqu'on retrouve chez eux un caractère archaïque, connu dans les deux autres familles, à savoir la présence de dents ptérygoïdiennes.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) *Publ. Roy. Soc. South Afr., Robert Broom commemorative volume*, 1948, p. 36-39.

([2]) *Ann. Transv. Mus.*, 18, 1935, p. 55, *fig.* 1.

([3]) *Palaeont. Afr.*, 2, 1954, p. 130.

([4]) *Bull. Mus. Comp. Zool. Harvard*, 114, n° 2, 1956, p. 70-71.

([5]) *Palaeont. Afr.*, 4, 1956, p. 113.

([6]) Bernard Price Institute.

([7]) Cités par ordre de grandeur croissante : jeune *Whaitsia*, Transvaal Museum, n° 1603; *Moschorhynchus gracilis* Brink, 1954 (*Trans. Roy. Soc. South Afr.*, 34, 1954, p. 46-47, *fig.* 5), B. P. I., n° 148; *Notosollasia longiceps* Brink, 1954 (*Ibid.*, p. 52, *fig.* 7), B. P. I., n° 140; deux Whaitsiidae de la collection du Docteur S. H. Rubidge, non numérotés, provenant, l'un de Doornplaas, l'autre de Grootdriefontein, province du Cap.

([8]) *Cf.* ([5]), p. 109 et 111-114, *fig.* 35.

([9]) *Palaeont. Afr.*, 6, 1958, p. 31-34.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Microstructure du genre* Gigantostylis *Frech.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Cuif**, présentée par M. Jean Piveteau.

Parmi les Madréporaires triasiques des Alpes, certaines formes ont des caractères si particuliers que les auteurs, après Frech (1), ont admis qu'elles représentaient les prolongements de familles paléozoïques. Le genre *Gigantostylis*, qui en est un exemple, ne compte qu'une seule espèce : *G. epigonus* Frech, 1890, petit polypier solitaire relativement rare dans les marnes du Zlambach (Rhétien de Styrie et de Haute-Autriche).

Les différents éléments squelettiques de cette espèce ont visiblement subi une évolution très poussée : la columelle est hypertrophiée au point que son diamètre atteint le tiers de celui du polypier, tandis que l'appareil septal, très régressé, est réduit à de faibles crêtes verticales qui s'élèvent

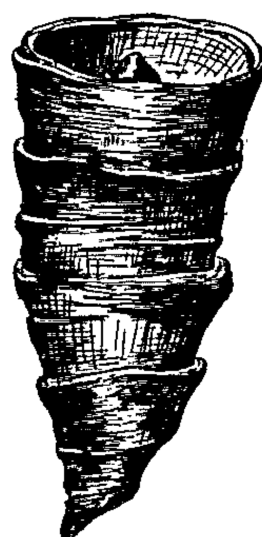


Fig. 1. — *Gigantostylis epigonus* Frech, 1890. Morphologie du polypier (G × 1,5).

sur la face interne de la muraille. L'étude détaillée d'un matériel nouveau recueilli sur le gisement classique de Fischerwiese met en évidence la microstructure très spéciale de cette forme, et, par les interprétations qu'elle suggère, apporte des éléments susceptibles de préciser sa position systématique.

Histologie. — Dans la diagnose originale, Frech (p. 83) semble donner une indication histologique à propos de la muraille à laquelle il reconnaît « une indication de structure lamellaire verticale ». La terminologie actuelle donne au terme *lamellaire* un sens très précis, correspondant à un type histologique bien défini. Il ne peut être conservé pour le *Gigantostylis*, dont le squelette est entièrement fibreux.

Microstructure. — Deux éléments forment l'essentiel du squelette : l'ensemble muraille-septes, d'une part, et la formation axiale. La microstructure de chacun d'eux sera étudiée séparément.

L'unité à partir de laquelle sont édifiés la muraille et les éléments radiaires est un faisceau de fibres subparallèles, paraissant issues d'une lame basale d'aspect granulaire, plus sombre au microscope. (C'est à cet ensemble lame basale-faisceau fibreux que Frech donnait le nom de lamelle.) La muraille, très épaisse, est formée par la juxtaposition de ces éléments selon des cercles concentriques, plus ou moins serrés selon la longueur des fibres. Une coupe longitudinale radiaire confirme l'individualité de cette « unité de structure », dont les dimensions atteignent 150 à 200 μ de longueur (pour la lame basale), et 30 à 100 μ d'épaisseur (correspondant à la longueur très variable des fibres). Il importe de remarquer que, globalement, ces éléments sont disposés en couches concentriques, chaque nouvelle couche étant plus interne que la précédente,

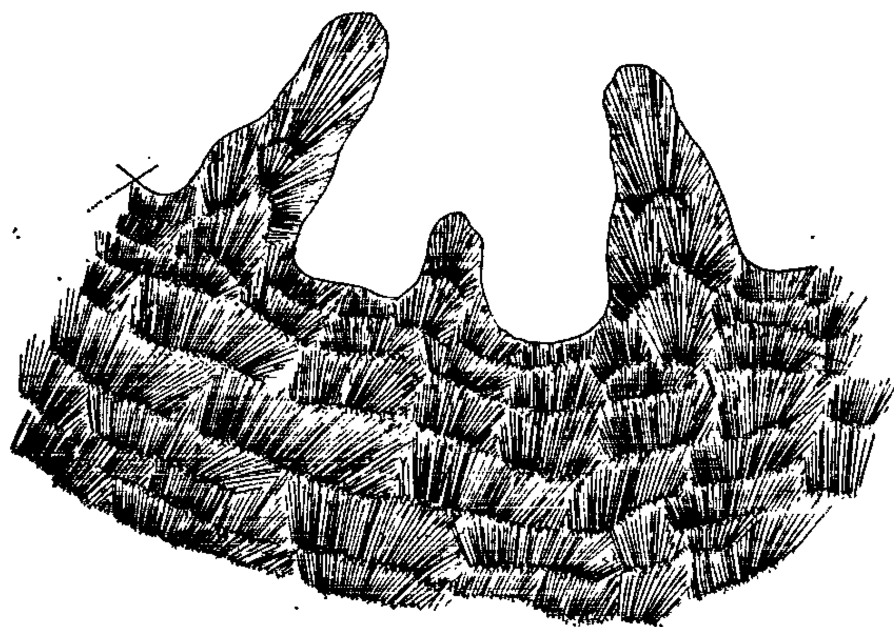


Fig. 2. — Microstructure de la muraille et des septes (coupe transversale) (G × 35).

ce qui explique les nombreux anneaux et stries d'accroissement dont Frech a noté la présence sur la face externe de la muraille. Les septes ont une microstructure identique à celle de la muraille, avec laquelle ils sont, du point de vue histologique, en continuité absolue : il y a seulement, à leur niveau, inflexion des lames basales et des faisceaux fibreux correspondants. Il s'agit là d'une modalité de ce type d'organisation fréquent au Paléozoïque, qu'on désigne globalement sous le nom d'archéothèque (sans que ce terme préjuge de l'origine relative des différents éléments structuraux).

Organe axial. — Frech, dès l'origine a noté la structure en couches concentriques de cet organe, sans en donner d'interprétation. Un échantillon bien conservé, et à peu près entier, permet de compléter sa description.

Histologiquement, il semble qu'on puisse distinguer dans la columelle deux tissus : au centre, on observe une colonne formée par l'empilement de couches fibreuses épaisses, concaves vers le bas, entourée, sur toute sa hauteur, d'un « manchon périphérique » de lames concentriques minces, apparaissant en sombre au microscope. En fait, il y a continuité entre

ces lames et chacune des couches fibreuses centrales, comme le montre très nettement une coupe longitudinale radiale réalisée dans le sommet de la columelle. A la base de la dépression calicinale, très profonde, ces couches périphériques s'incurvent et rejoignent la muraille. Elles sont donc homologues de véritables planchers, dont un considérable accroissement d'épaisseur, limité à la partie centrale, a conduit à l'édification de l'important organe axial si caractéristique de cette forme.

Le mécanisme de formation d'un organe massif à partir d'éléments initialement distincts est une tendance évolutive qui se manifeste dans divers groupes de Madréporaires. C'est ainsi que J. Alloiteau [(2), (3)] a

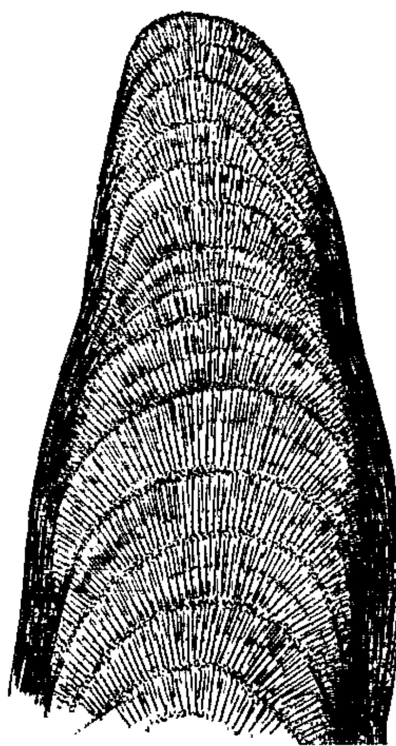


Fig. 3. — Coupe longitudinale radiale dans le sommet de l'organe axial (G × 15).

pu décrire, sous le nom de *stéréozone dissépimentaire*, la muraille de *Plascosmilia cuneiformis*, formée par concentration périphérique des dissépiments. Chez *Agaricia undata*, c'est à partir de synapticules qu'est édifiée la muraille (stéréozone synapticulaire). Le mode de formation de l'organe axial que nous venons de décrire chez *Gigantostylis* relève du même processus, réalisant une « columelle » qui peut être qualifiée de stéréozone tabulaire axiale. Cette interprétation apporte un argument en faveur de la non-existence d'une « columelle essentielle » (Milne-Edwards) que divers auteurs anciens admettaient, en montrant qu'une fois de plus, on peut réduire l'organe axial à une modification d'éléments structuraux plus fondamentaux.

Affinités du genre *Gigantostylis*. — L'absence de données microstructurales a conduit les auteurs à émettre des opinions très divergentes sur la position systématique de ce genre.

Frech, son créateur, l'a placé dès l'origine, dans la famille des *Cyathaxonidæ* Milne-Edwards et Haime, 1850, dont le genre type est *Cyathaxonia* Michelin, 1847 (espèce type *C. cornu* Mich., 1847 du Tournaisien). Une telle

conception est exclusivement fondée sur des arguments morphologiques, dont le principal est, chez les deux formes en question, l'extrême développement de l'organe axial, indépendant des éléments radiaires.

En 1956, J. W. Wells (4) (*in* Moore, p. 378), place *Gigantostylis* dans la famille des *Procyclolitidæ* Vaughan et Wells, 1943. Les données histologiques et microstructurales s'opposent tout à fait à cette position. Les représentants de la famille des *Procyclolitidæ* possèdent en effet, selon ces auteurs, des éléments radiaires formés de poutrelles simples ou composées selon le degré d'évolution et une muraille épithécale. *Gigantostylis* ne répond en rien à ces conditions.

Dans une Note récente, T. G. Ill'ina (5) (1963, p. 196) considère que cette forme serait voisine des *Plerophyllidæ* Koker, 1924, par l'intermédiaire du *Triadophyllum* Weissermel, 1925. Là encore, l'étude microstructurale permet de rejeter un tel rapprochement. Parmi les nombreux types de microstructure mis en évidence par Schindewolf (1942) (6) dans son importante étude, aucun ne présente de véritable affinité avec celui que nous venons de décrire chez *Gigantostylis*. Bien plus, du seul point de vue morphologique, on doit noter qu'aucun *Plerophyllidæ* ne possède d'organe axial, et que les éléments radiaires y sont toujours bien développés.

Le genre *Gigantostylis* apparaît donc tout à fait isolé, bien que deux observations, réalisées par des auteurs différents, ne semblent, très curieusement venir renforcer l'ancienne opinion émise par Frech. D'une part, R. G. Carruthers (1913) (7), à l'occasion d'une révision du genre *Cyathaxonia*, a noté le « redressement des planchers au contact de la columelle » (mais n'a pas réalisé d'observations histologiques précises). Mais surtout H. C. Wang (1950, p. 205) (8), dans un essai de systématique des Madréporaires paléozoïques basé sur l'histologie, décrit la microstructure de *Cyathaxonia cornu* Mich. comme « composé de faisceaux fibreux, non groupés en trabécules », ce qui correspond assez bien à ce qu'on observe chez *Gigantostylis*. Toutefois, l'absence de figuration empêche d'apprécier la valeur de cette correspondance, qui peut n'être réduite qu'à une convergence entre deux formes localisées à des périodes géologiques aussi éloignées.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) F. Frech, *Palæontographica*, Stuttgart, 37, 1890, p. 1-116, Taf. I-XXI.
(2) J. Alloiteau, *Madréporaires post-paléozoïques*, in Piveteau, *Traité de Paléontologie*, 1, Masson, Paris, 1952, p. 539-684.
(3) J. Alloiteau, *Contribution à la systématique des Madréporaires fossiles*, Centre National de la Recherche Scientifique, 1957, 2 volumes, 462 pages, 20 planches.
(4) J. W. Wells, *Scleractinia*, in Moore, *Treatise on Invertebrate Paleontology*, Geol. Soc. of Amer. and Univ. of Kansas Press, part F, 1956, p. 329-479.
(5) T. G. Ill'ina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 148, n° 1, 1963, p. 194-196; Trad. *Amer. geol. Inst.*, t. 148, nos 1-6, 1964, p. 156-158, 2 figures.
(6) O. H. Schindewolf, *Neue Folge*, Berlin, 204, 1942, p. 1-324, *pl.* I-XXXVI.
(7) R. G. Carruthers, *Geol. Mag.*, London, nouv. série, 10, 1913, p. 49-56, *pl.* III.
(8) H. C. Wang, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Series B, 234, n° 611, 1950, p. 175-246.

(*Laboratoire de Géologie historique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 14 juin 1965.)

Note présentée le 9 juin 1965, de M. *Jean-Michel-Louis Bertrand*, Données nouvelles sur la géologie de la partie française du massif du Grand Paradis (haute Maurienne) :

Page 6406, 25e ligne, *au lieu de* Sud - Sud-Ouest — Nord - Nord-Est, *lire* Ouest - Nord-Ouest — Est - Sud-Est.

SÉISMOLOGIE. — *Étude séismique du socle dans le Val de Loire* (1). Note (*) de MM. **Paul Baltenberger** et **Maurice Recq**, présentée par M. Jean Coulomb.

Une importante dépression dans la surface du socle est mise en évidence par une étude séismique dans le Val de Loire.

83 enregistrements séismiques ont été réalisés sur trois profils de réfraction dans la région de La Charité-sur-Loire (Nièvre) et de Garchy (Centre de Recherches géophysiques), en utilisant les tirs de la carrière de Beffes (Cher). Ces tirs ont été effectués en terrain sédimentaire et la plupart des enregistrements ont eu lieu sur la même formation géologique (Rauracien).

Ces profils s'étendent :

I. Le premier de 8 km du point de tir jusqu'à Quenne, près d'Auxerre (91 km). Un profil inverse a pu être réalisé à partir d'une carrière située près de Donzy, à Champcelée (Nièvre), en occupant des stations de ce profil entre 13 et 25 km de Beffes.

II. Le deuxième entre 0 et 25 km vers le Nord, le long du versant Ouest du Val de Loire.

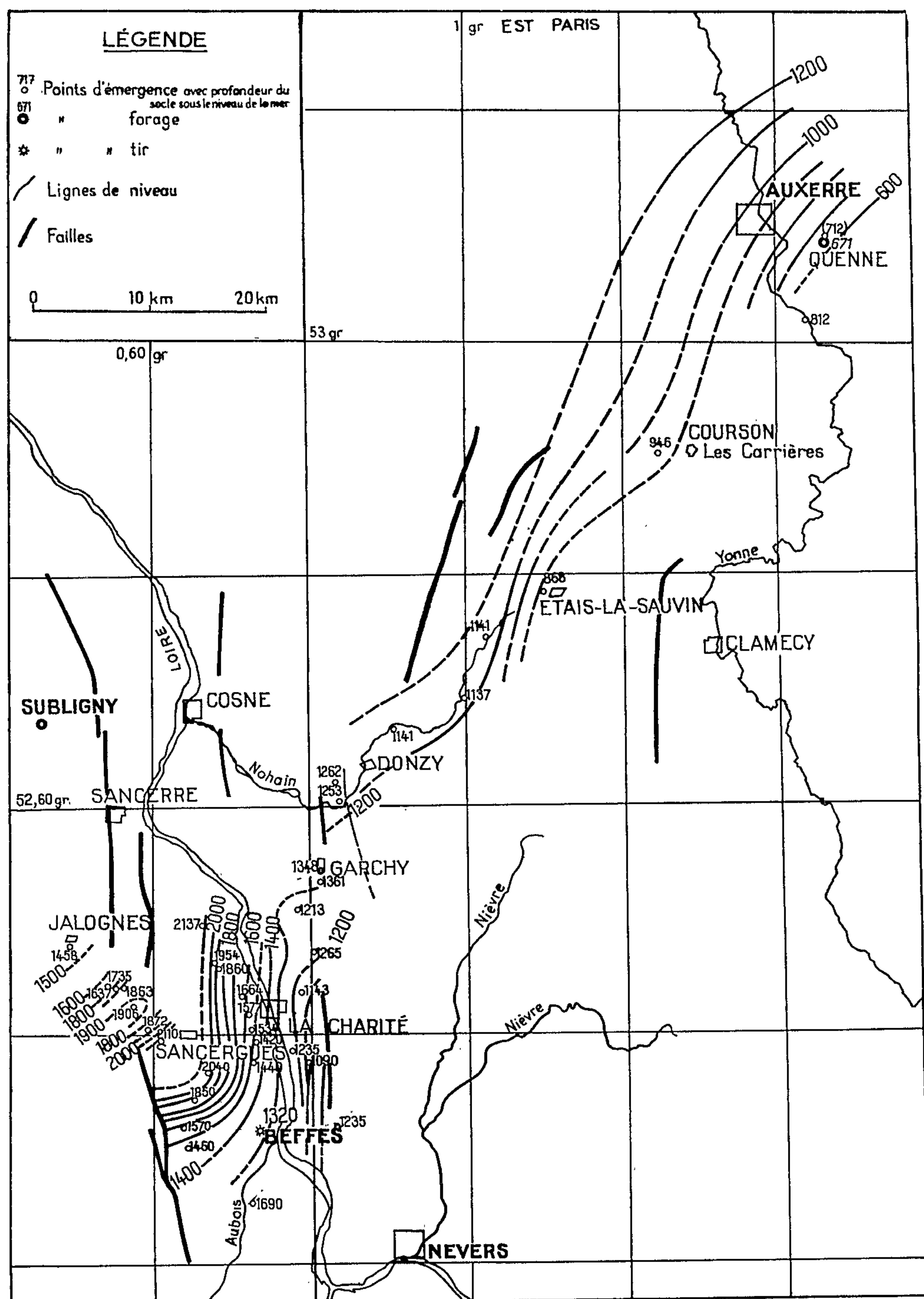
III. Le troisième de 3 à 24 km en direction du Nord-Ouest jusqu'à Jalognes (Cher).

Ces deux derniers profils sont entièrement situés sur la rive gauche de la Loire.

Nous avons également enregistré dans d'autres azimuts, en quelques stations situées sur les deux rives de la Loire et réparties sur un cercle de 8 km environ de rayon.

Les appareils utilisés étaient des géophones de moyenne et de basse fréquence (20 et 4,5 Hz) pour les distances inférieures à 4 km, des séismographes de campagne type « Alpes » à trois composantes et des géophones verticaux et horizontaux Hall-Sears HS-10 (1 Hz) pour les autres points.

Profil.	Distance (km).	Vitesse apparente (km/s).	Ordonnée à l'origine (s).	Observations.
I	8,2 à 48,5	5,87	0,720	Pg
	48,5 à 91,4	5,95	0,760	Pg
II	0 à 1,3	3,18	0,005	P sédimentaire
	1,6 à 6,2	3,49	0,020	P »
	4,5 à 8,9	5,77	0,710	Pg
	9,7 à 20,0	5,39	0,605	Pg
III	2,8 à 8,3	3,42	0,044	P sédimentaire
	14,5 à 24,2	6,05	0,935	Pg



Les hodochrones des ondes réfractées longitudinales P et transversales S (vitesse apparente et ordonnée à l'origine) ont été déterminées.

Les résultats, réunis dans le tableau ci-avant, ainsi que la discussion qui suit, ne concernent que les ondes longitudinales.

Structure du socle d'après les ondes réfractées. — La vitesse vraie des ondes Pg dans cette région, obtenue sur le profil I à l'aide du tir inverse, est de 5,87 km/s. C'est également la vitesse apparente des ondes Pg entre Beffes et Entrains (48 km). Compte tenu des vitesses observées dans les couches sédimentaires, nous obtenons une épaisseur de sédiments de 1500 m sous le point de tir situé à une altitude de 180 m.

A partir de ces données ($V = 5,87$ km/s, $H = 1500$ m) et des temps de propagation des ondes Pg observés aux différentes stations, nous avons calculé de proche en proche, depuis Beffes, les profondeurs du socle en mètres par rapport au niveau de la mer.

La carte des points d'émergence au toit du socle (*fig.*) a permis de tracer ses isobathes dans la région étudiée ([2]).

Les faibles vitesses apparentes données par les hodochrones des ondes Pg relatives au profil II et au début du profil III traduisent une nette augmentation de profondeur du socle vers l'Ouest. Ainsi, dans le compartiment affaissé que délimite le prolongement des réseaux de fractures de Sancerre et de Cosne, on constate que les isobathes sont orientées Sud-Nord dans la région de La Charité-sur-Loire, mais elles s'incurvent vers le Sud-Ouest au-delà de Beffes.

Quantitativement, les profondeurs croissent d'Est en Ouest de 1100 m environ pour des stations situées le long de la rive droite de la Loire, jusqu'à 2100 m à l'Ouest de Sancergues.

A l'Ouest du champ de fractures de Sancerre, la vitesse apparente des ondes Pg (profil III, 6,05 km/s) est supérieure à la vitesse vraie. Cependant, pour une station de ce profil, l'onde Pg est en retard de 0,11 s par rapport à la même onde à Garchy, situé sur le profil I à une distance identique de Beffes (24,250 km).

Ce retard s'explique par une plus grande épaisseur de sédiments dans cette partie et la grande vitesse apparente par la remontée du socle de 2100 m près de Sancergues à 1600 m environ à Jalognes.

Le calcul des profondeurs à partir des écarts à l'hodochrone $t = 0,72 + \Delta/5,87$ est certainement valable pour les profils II et III, longs de 25 km seulement, et dans la première partie du profil I entre Beffes et Entrains (48 km) où la vitesse apparente est égale à la vitesse vraie.

La vitesse apparente de 5,95 km/s observée entre Entrains et Quenne, sur le deuxième tronçon du profil I (48 à 91 km), pourrait être attribuée à une couche granitique profonde.

Pourtant, en poursuivant notre calcul jusqu'à Quenne, nous y trouvons une profondeur de 717 m sous le niveau de la mer pour le point d'émergence de cette station, qui est situé approximativement sur un forage d'exploration pétrolière qui a rencontré le socle à la cote de 671 m.

L'écart entre ces deux valeurs est inférieur à la marge d'incertitude introduite par l'erreur sur la vitesse vraie ($\pm$ 0,01 km/s) qui peut entraîner une variation de $\pm$ 100 m sur la profondeur à Quenne.

Nous avons donc mis en évidence, dans une région jusqu'ici mal connue, une importante dépression dans la surface du socle, avec une dénivellation de 1000 m environ et des pentes atteignant 15 %.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) M. Jacques Roussel, attaché de recherches au C. N. R. S., a collaboré aux expériences qui ont abouti à cette étude.

(2) Dans la région d'Auxerre, les amorces d'isobathes sont extraites de la publication de Mme M. J. Lienhardt, *Étude stratigraphique, pétrographique et structurale du socle antépermien du bassin de Paris* (*Ann. Soc. géol. Nord*, 81, fasc. III, 1961, p. 233 à 241).

(*Centre de Recherches géophysiques, Garchy, Nièvre* et *Institut de Physique du Globe*, 191, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

IONOSPHÈRE. — *Mise en évidence expérimentale d'un guidage géomagnétique d'ondes décamétriques.* Note (*) de M. **François du Castel**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'hypothèse du guidage magnétosphérique d'un rayonnement radio-électrique de fréquence supérieure à la fréquence de plasma, par une variation d'ionisation existant le long d'une ligne de force du champ magnétique terrestre, a été proposée par Obayashi ([1]) puis Gallet ([2]) pour interpréter l'apparition d'échos à long retard sur radar décamétrique. Cependant une telle hypothèse a été controversée, en raison d'autres interprétations possibles de tels retards, et notamment du phénomène connu sous l'appellation d' « échos tour du monde ».

A la suite d'expériences radar effectuées en France ([3]), nous avons été conduit, pour vérifier l'hypothèse du guidage géomagnétique, à installer simultanément un radar décamétrique à la Turbie (Alpes-Maritimes, France) et une liaison utilisant le même émetteur avec un récepteur synchronisé à Grahamstown (Cape Province, République Sud-Africaine), au voisinage du point magnétiquement conjugué de la Turbie.

Les caractéristiques des stations et des équipements sont les suivantes :

Stations.	Coordonnées.		Lignes de force.	Point conjugué.	
La Turbie...............	43,75°N	7,40°E	L = 1,72	29,9°S	22,2°E
Grahamstown...........	33,32°S	26,53°E	L = 1,84	46,4°N	10,8°E

Émetteur : Fréquence, 10,175 MHz; puissance, 150 kW crête; impulsions, 3 ms, 2 Hz.

Récepteurs : Seuil, 135 dBm; synchronisation, 5 ms par réception d'émission T. B. F.

Antennes :

Émission, 24 dipôles; lobe principal à 60° de l'horizontale, d'ouverture 12,5°.

Réception, 4 dipôles; lobe principal à 60° de l'horizontale, d'ouverture 26°.

L'ensemble est en fonctionnement depuis décembre 1964. Les résultats présentés ne concernent que les enregistrements du mois de mars 1965, dont des extraits sont donnés sur la figure 1.

Les histogrammes des distances apparentes des signaux enregistrés, (pourcentage de demi-heures où un signal est présent à la distance considérée) à la Turbie (pour les échos supérieurs à 8 000 km) et à Grahamstown, sont représentés sur la figure 2 *c*. Le maximum à 10 000 km correspond nettement à une propagation sub-ionosphérique classique, la distance la Turbie-Grahamstown étant de 8 900 km. Mais c'est l'interprétation du maximum à 14 000 km qui nous fait penser à une propagation magnétosphérique.

Considérons en effet les trajets ionosphériques et magnétosphériques possibles entre la Turbie et Grahamstown (*fig.* 2 *a*). Un trajet ionosphérique, par réflexions sucessives en trois bonds, d_I, correspond à un angle au départ α_I variable suivant l'heure de la journée. La considération des fréquences critiques aux points de réflexion des trois bonds possibles [d'après les abaques de prévisions ([4])] assigne des valeurs limites aux angles α_I (l'angle minimal α_m, voisin de 13°, correspond à 3 h en temps

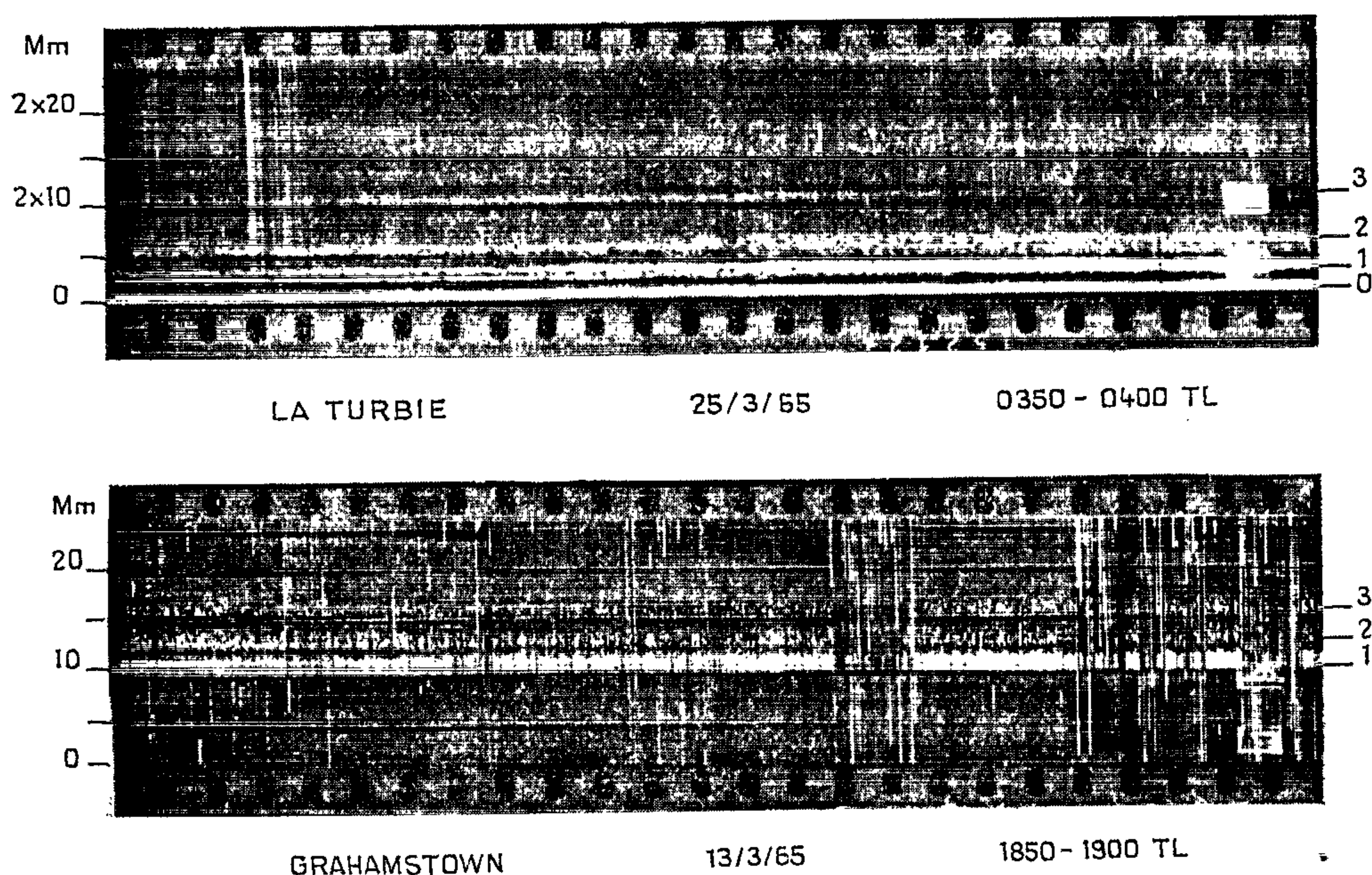


Fig. 1. — Exemples d'enregistrements.

Sur l'enregistrement de la Turbie on distingue l'impulsion de départ (0), des échos de retrodiffusion proches (1), et deux traces d'échos à grande distance à 5 000 km (2) et 10 000 km (3).

Sur l'enregistrement de Grahamstown on distingue un signal ionosphérique à 10 000 km (1) et deux signaux à plus grande distance à 12 000 km (2) et 15 000 km (3).

local, l'angle maximal α_M, voisin de 40°, correspond à 16 h). La distance apparente varie suivant les courbes d_I de la figure 2 *b*. (Notons qu'un trajet en quatre bonds au lieu de trois ne change que très faiblement les courbes d_I).

Un trajet magnétosphérique d_L, le long d'une ligne de force L atteinte tangentiellement depuis les extrémités, correspond à un angle au départ α_L. La considération des fréquences critiques assigne aussi des valeurs limites aux angles α_L, pour la traversée de l'ionosphère. Ces limites sont voisines de α_m et α_M. La distance apparente, calculée d'après la longueur des lignes de force successives ([5]), varie suivant les courbes d_L de la figure 2 *b*.

On peut alors comparer les résultats des histogrammes (*fig.* 2 *c*) et du calcul des distances (*fig.* 2 *b*). Les histogrammes semblent bien correspondre à la superposition de deux courbes de probabilités, approximées par les courbes tiretées de la figure 2 *c*, l'une p_I relative à une propagation ionosphérique, l'autre p_L relative à une propagation magnétosphérique.

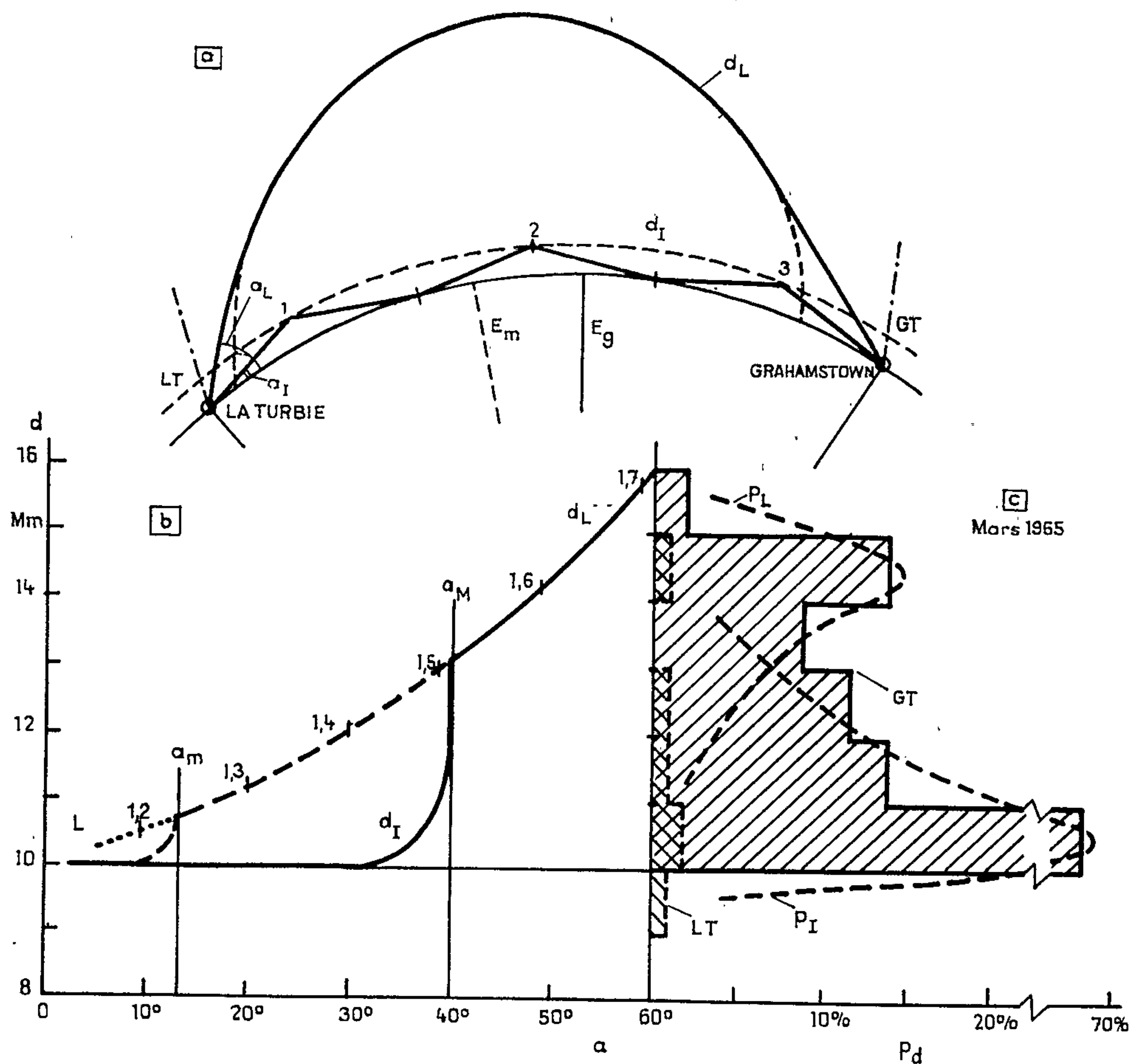


Fig. 2.

(*a*) Trajets ionosphériques (en trois bonds) d_I et trajet magnétosphérique (par la ligne de force prolongée en tireté) d_L entre la Turbie et Grahamstown.

(*b*) Longueurs apparentes des trajets possibles d_I et d_L en fonction de l'angle au départ α [α_I ou α_L de (*a*)] à la Turbie.

(*c*) Distribution des distances observées à la Turbie (LT) et Grahamstown (GT). En tireté : distributions p_I des trajets d_I et p_L des trajets d_L supposées dans le texte.

Ces résultats sont évidemment fonction des hypothèses utilisées. La première néglige le diagramme de rayonnement des antennes et suppose que tous les angles α sont possibles. Étant donné la faible valeur de l'affaiblissement de propagation, pour un trajet ionosphérique, on peut en effet considérer que les lobes secondaires correspondant aux angles α_I

faibles suffisent à assurer ce mode de propagation. Des essais à une autre fréquence, pour laquelle les lobes secondaires sont modifiés, n'ont d'ailleurs pas montré de changement significatif dans la distribution des distances observées. La seconde hypothèse, plus restrictive, suppose un trajet de propagation dans le plan du grand cercle. Il peut certes exister des cas de propagation hors de ce plan, mais ces cas ne nous paraissent pas pouvoir conduire à un pourcentage d'augmentation des distances aussi important que celui observé. Ils nous paraissent davantage correspondre à la queue de la distribution approximative p_1 de la figure 2 *c*, qu'à une distribution telle que p_L.

Les résultats nous semblent donc permettre de conclure, au moins pour le mois étudié, à l'existence d'un trajet magnétosphérique. Les lignes de force utilisées varieraient entre $L = 1{,}5$ et $L = 1{,}7$ environ, avec une probabilité maximale, pendant 15 % du temps, pour la ligne de force $L = 1{,}6$. Nous rappellerons ([6]) que le guidage d'une fréquence de 10 MHz le long d'une ligne de force $L = 1{,}6$ suppose une irrégularité d'ionisation dont le gradient minimal soit voisin de 10 % par kilomètre.

(*) Séance du 28 juin 1965.

([1]) T. Obayashi, *Rep. Iono. Space Res. Japan*, 13, 1959, p. 177.
([2]) R. Gallet et W. Utlaut, *Phys. Rev. Lett.*, 6, n° 11, 1961, p. 591.
([3]) F. du Castel, *Ann. Télec.*, 18, n°s 9-10, 1963, p. 177.
([4]) Direction des Études et Fabrication d'Armements, Doc. S. E. F. T. propagation, mars 1965.
([5]) J. G. Roederer, W. N. Hess et E. B. Staninopoulos, Rapport X-642-65-182, Goddard Space Flight Center, Maryland, 1965.
([6]) F. du Castel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5689.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Département C. D. S., Issy-les-Moulineaux, Seine.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'infrastructure des plastes de Caulerpales (Chlorophycées).* Note (*) de Mlle **Sylvie Descomps**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours d'une étude cytologique d'Algues de structure siphonée, nous avons observé, au moyen des microscopes photonique et électronique, les plastes de trois espèces de Caulerpales : *Caulerpa prolifera* et *Halimeda tuna* (Caulerpacées) et *Udotea petiolata* (Udotéacées).

Les échantillons ont été récoltés et traités à Naples, grâce aux moyens mis à notre disposition à la Villa Communale. Différentes parties du thalle (assimilateur, tige et rhizoïdes) ont été fixées à 0—4°, pendant 1 h à 1 h 30 mn, par le tétroxyde d'osmium ou le permanganate de potassium dissous dans l'eau de mer à raison de 2 %. La fixation osmique a été suivie d'une imprégnation par l'acétate d'uranyle à 1 % dans l'eau distillée, durant 1 h. Nous avons utilisé comme matériau d'inclusion soit l' « araldite », soit l' « épon ».

Dans les chloroplastes de toutes ces Algues, la matrix se présente sous forme d'étroites travées, de longueur variable. Après traitement osmique (*fig.* 1 et 2), elle est finement granuleuse et l'on y distingue de nombreuses particules (P, *fig.* 1), d'aspect comparable à celui des ribosomes; il y apparaît, aussi, des espaces clairs occupés par un fin réseau (flèches, *fig.* 1 et 2), semblables à ceux des chloroplastes du *Chlamydomonas*, où Ris et Plaut [1] ont mis en évidence de l'acide désoxyribonucléique. Les gouttelettes lipidiques (gl, *fig.* 1 et 2) sont fréquentes.

Dans certains chloroplastes du *Caulerpa prolifera*, apparaissent une ou plusieurs plages d'amidon (a, *fig.* 2), transparentes aux électrons et bien délimitées au sein de la substance fondamentale. Le microscope électronique n'a révélé aucune inclusion du même ordre dans les chloroplastes de l'*Udotea petiolata*, ni de l'*Halimeda tuna*.

Suivant l'incidence de la coupe, toutes les lamelles plastidiales sont grossièrement parallèles entre elles (*fig.* 1 et 2), ou leur direction est différente dans divers secteurs (*fig.* 3). Les saccules correspondants peuvent être étroits et, par endroits, s'empiler en formant des grana (G, *fig.* 1, 2 et 3); lorsqu'ils se dilatent, ils mettent, particulièrement, en valeur la faible densité aux électrons de leur contenu.

Aux pôles de nombreux chloroplastes, on remarque des lames concentriques (Lc, *fig.* 1 et 3). Les micrographies correspondant à des coupes diversement orientées montrent que ces anneaux sont reliés au système lamellaire du chloroplaste et que chacun d'entre eux comprend deux lamelles accolées. A notre connaissance, ce caractère est propre aux Algues étudiées ici.

Les amyloplastes nous sont apparus sous le même aspect inframicroscopique dans les thalles du *Caulerpa prolifera*, de l'*Halimeda tuna* et de l'*Udotea petiolata*. Une double membrane limite une matrix qui, après fixation osmique, contient des amas granuleux irrégulièrement répartis, mais formant un liseré continu le long de l'inclusion amylacée (a, *fig.* 4 à 6). La substance fondamentale englobe presque toujours des vésicules bordées d'une simple membrane (v, *fig.* 4 à 6); leur nombre, dans chaque plaste, est plus ou moins grand, quelle que soit l'espèce.

En outre, dans les amyloplastes de ces Algues, nombre de micrographies ont mis en évidence des lamelles doubles, serrées concentriquement autour d'une aire de même aspect que la substance fondamentale (Lc, *fig.* 4 à 6); comme dans les chloroplastes décrits plus haut, ces systèmes occupent une faible portion du volume plastidial et comprennent quatre à huit anneaux. Cependant, en lumière ultraviolette, la fluorescence rouge, caractéristique de la chorophylle, n'est apparue en aucun point de ces amyloplastes.

Par ailleurs, les lamelles, ainsi disposées, ont un aspect assez proche de celles qui existent fréquemment dans les chloroplastes de plantes étiolées, notamment après culture à l'obscurité ou sous basses températures, ou par influence de substances chimiques telles que des antibiotiques, comme l'ont mis en évidence de nombreux travaux portant sur des végétaux supérieurs ou sur des Algues. On trouve, parfois, des formations comparables dans les chloroplastes dont la différenciation a été bloquée à divers stades juvéniles, comme c'est le cas dans les régions incolores des feuilles panachées, telles que celles du *Liriope*, étudiées par Murakami et Ueda ([2]) ou dans certains mutants blancs observés, notamment, chez l'Orge, par von Wettstein ([3]).

La présence simultanée de chloroplastes et d'amyloplastes, dans les diverses parties du thalle de certaines Algues siphonées, avait été observée, dès 1928, par Czurda ([4]). Chadefaud ([5]) avait indiqué cette propriété chez d'autres espèces appartenant au même ordre et souligné l'intérêt physiologique de ces Algues « hétéroplastidiées », dont « l'exemple montre bien

EXPLICATION DES PLANCHES.

a, amidon; G, grana; gl, gouttelette lipidique; Lc, lames concentriques; P, particule; v, vésicule.

Planches I et II.

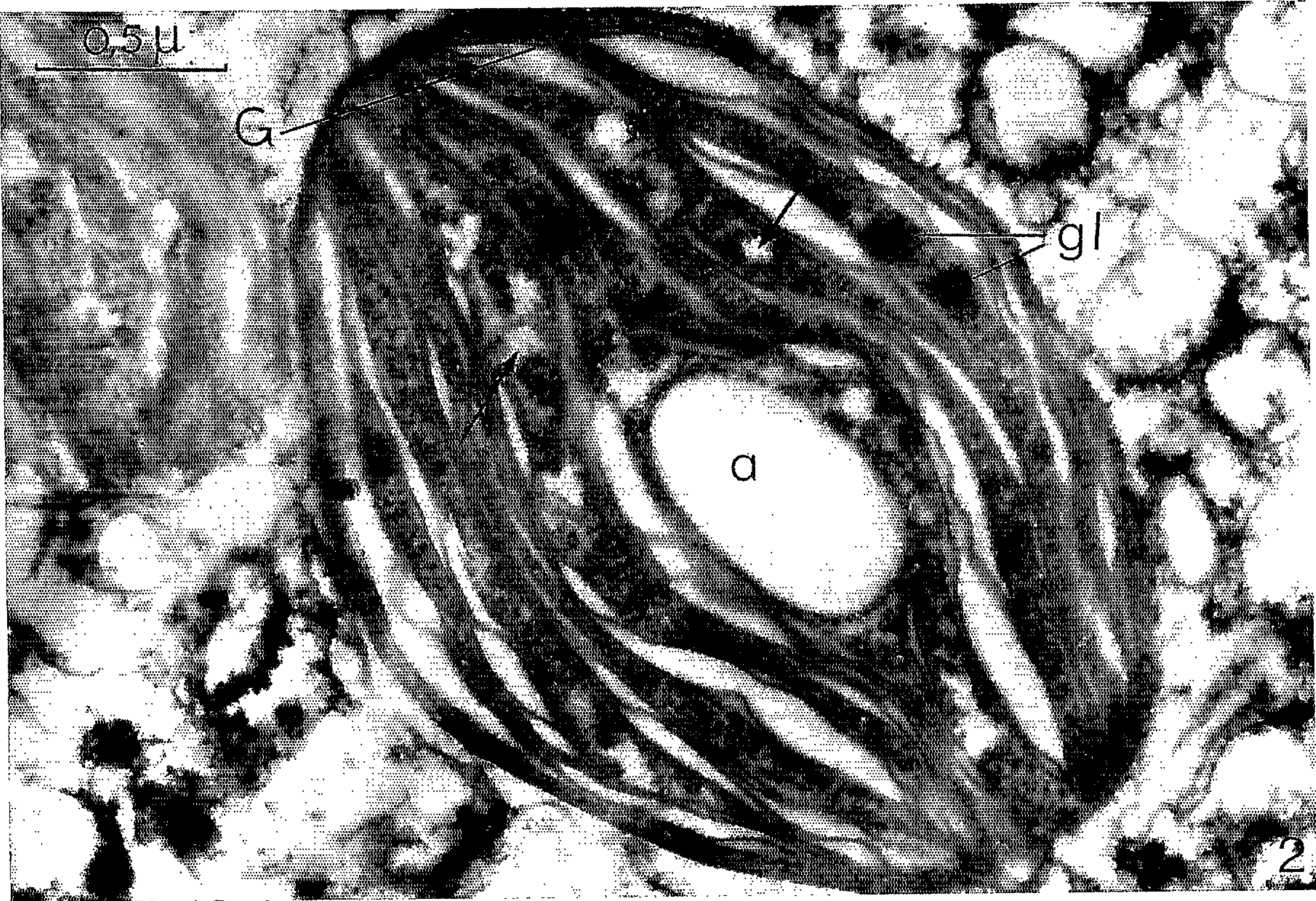
Chloroplastes de Caulerpales.

Fig. 1. — Assimilateur de l'*Udotea petiolata*. OsO_4, épon (G × 48 000).

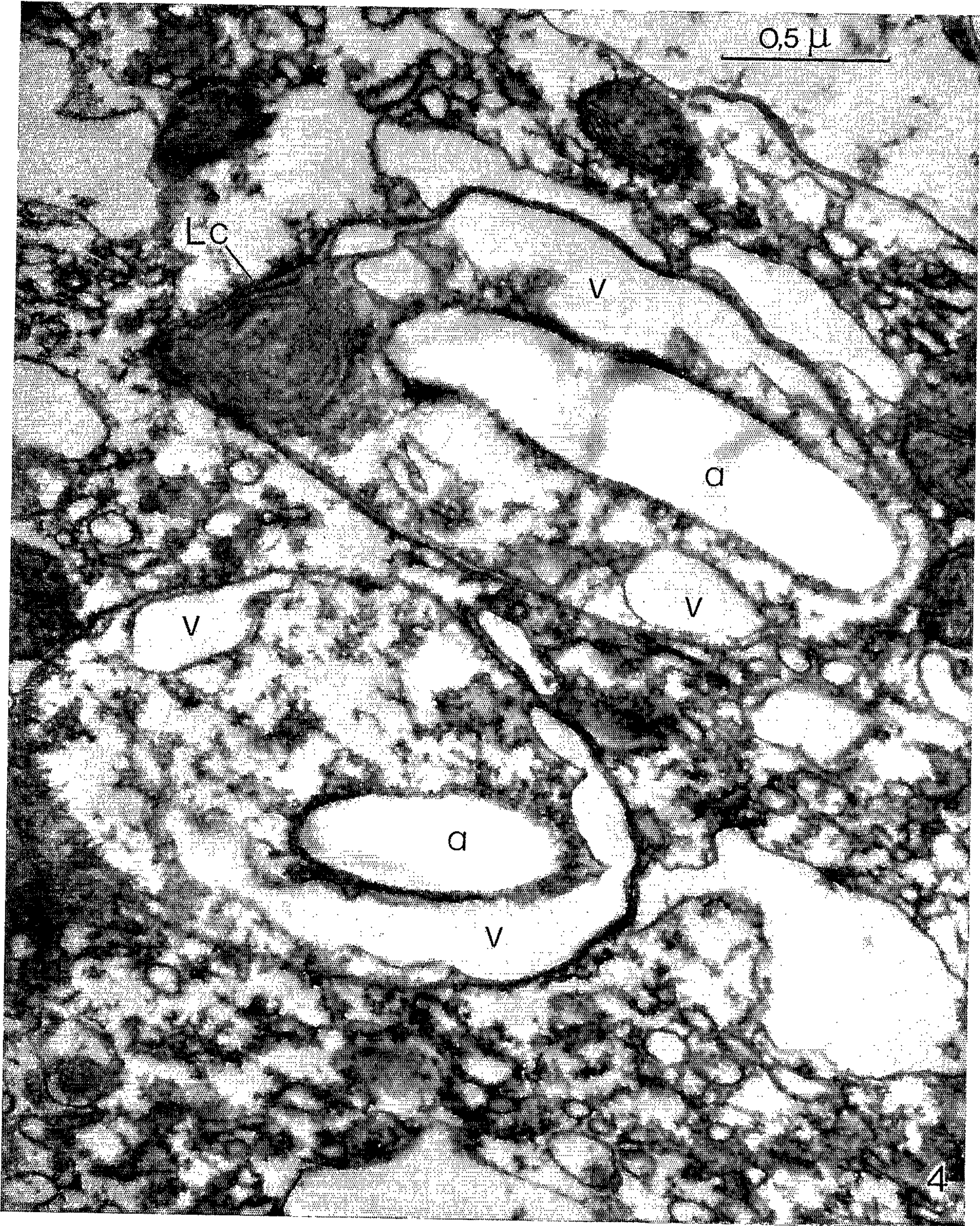
Fig. 2. — Jeune tige du *Caulerpa prolifera*. OsO_4, épon (G × 43 700).

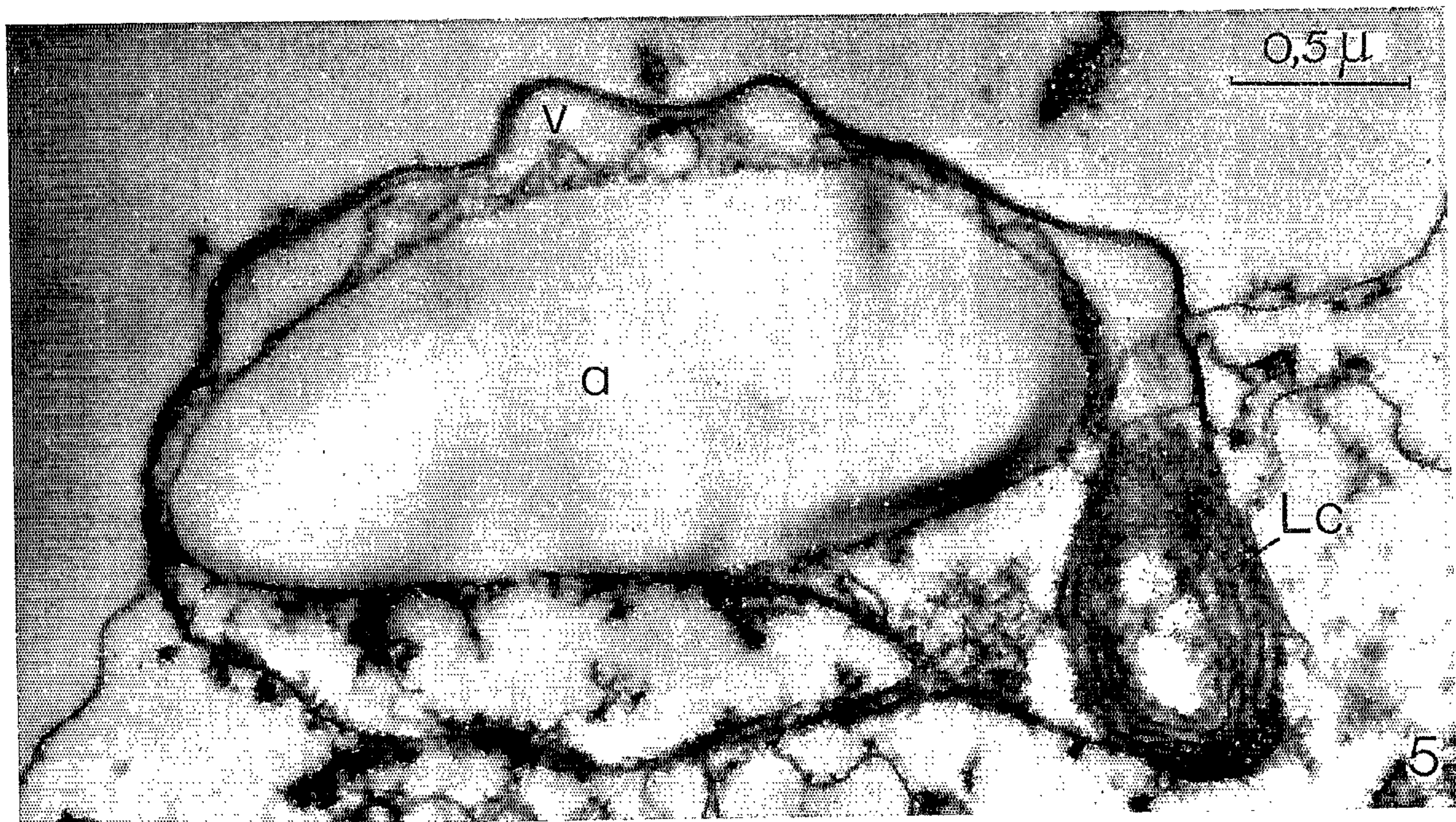
Fig. 3. — Assimilateur du *Caulerpa prolifera*. MnO_4K, araldite (G × 40 000).

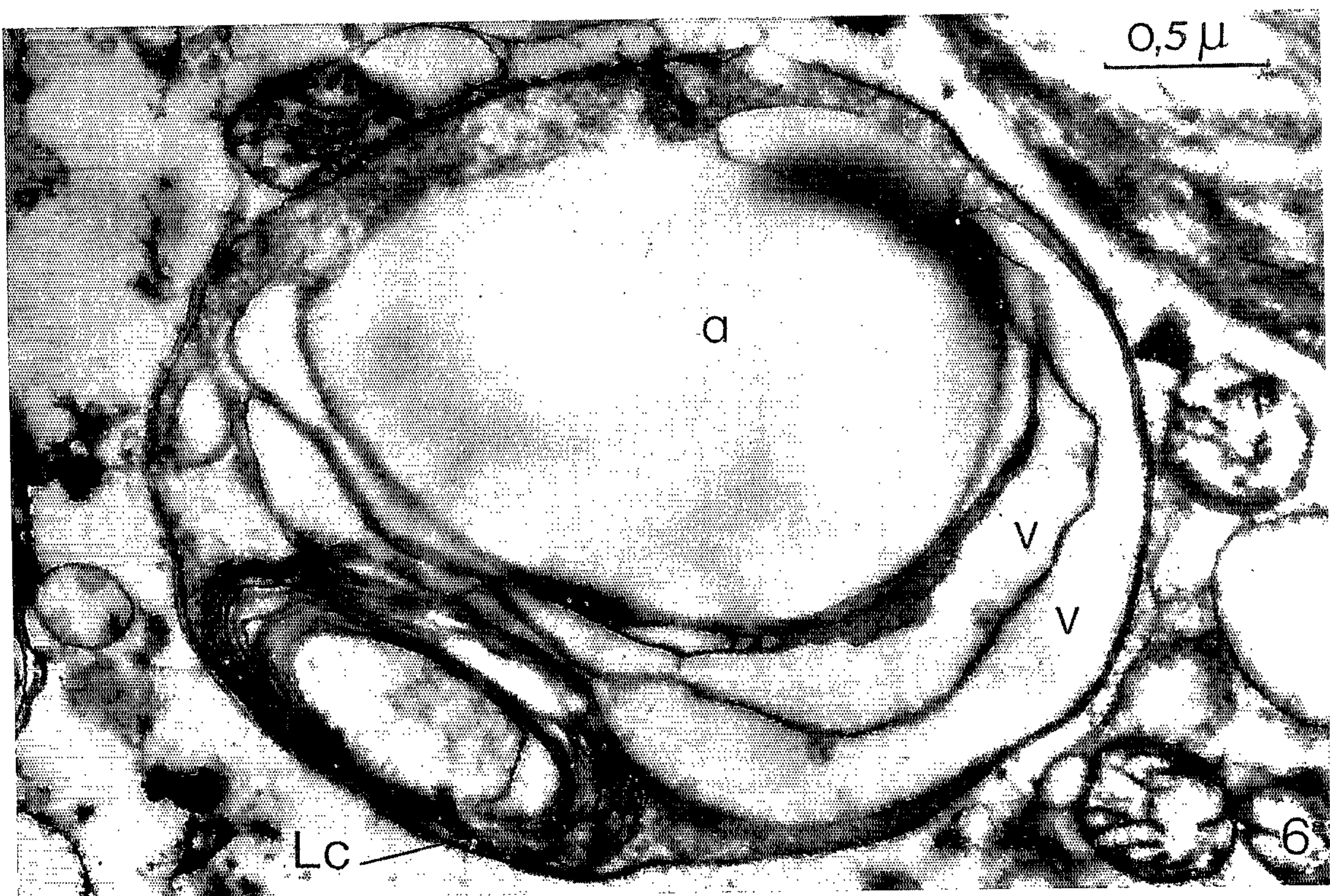

0,5 µ
Lc
G
P
gl
1


0,5 µ
G
gl
a
2


Lc
G
0,5 µ
3


0,5 μ
Lc
v
a
v
v
a
v
4


0,5 μ
v
a
Lc
5


0,5 μ
a
v
v
Lc
6

Planches III et IV.

Amyloplastes de Caulerpales.

Fig. 4. — Assimilateur de l'*Halimeda tuna*. OsO_4, épon (G × 54 000).

Fig. 5. — Assimilateur de l'*Udotea petiolata*. OsO_4, épon (G × 37 800).

Fig. 6. — Assimilateur du *Caulerpa prolifera*. MnO_4K, épon (G × 38 600).

clairement que la photosynthèse et l'amylogenèse sont deux fonctions nettement séparées ». La nécessité d'un remaniement de la systématique des Siphonales était évoquée à cette occasion. Les Caulerpales ont été, effectivement, séparées de cet ordre par Feldmann ([6]) qui notait, alors, que l'hétéroplastie « constitue une particularité remarquable de ces Algues, puisqu'en dehors d'elles c'est seulement chez les végétaux supérieurs que se rencontre une telle division du travail physiologique ».

Rappelons, à ce propos, que les observations en microscopie électronique, comme celles de Crawley ([7]) sur l'*Acetabularia*, indiquent que les grains d'amidon des autres Chlorophycées proviennent de l'accumulation de cette substance dans les chloroplastes, qui gardent des lamelles à leur périphérie.

Cependant, les chloroplastes et les amyloplastes, qui coexistent dans les différentes parties du thalle des Caulerpales, n'ont pas la même signification que ceux des végétaux supérieurs, où l'on peut assister à la transformation des amyloplastes en chloroplastes, notamment lors du verdissement des organes amylifères sous l'action de la lumière ([8]).

Notre étude permet d'affirmer, avec une précision accrue, que les chloroplastes de l'*Halimeda tuna* et de l'*Udotea petiolata*, contrairement à ceux du *Caulerpa prolifera*, ne contiennent pas d'amidon. Les amyloplastes de ces trois espèces ont, pourtant, révélé la même constitution inframicroscopique, nettement différente de celle des chloroplastes. Il est apparu, néanmoins, dans ces organites, des systèmes de lamelles concentriques qui, sans qu'on puisse encore préciser leur signification, semblent caractériser les plastes de ces Algues. La thèse de l'hétéroplastie des Caulerpales se trouve donc confirmée; en outre, le caractère commun aux deux catégories de plastes implique, peut-être, qu'ils ont la même origine.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) H. Ris et W. Plaut, *J. Cell. Biol.*, 13, 1962, p. 383-391.
([2]) S. Murakami et R. Ueda, *Cytologia*, 25, 1960, p. 59-68.
([3]) D. von Wettstein, *Can. J. Bot.*, 39, 1961, p. 1537-1545.
([4]) V. Czurda, *Beih. Z. Bot. Centralbl.*, 45, 1928, p. 97-270.
([5]) M. Chadefaud, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 11, 1941, p. 1-44.
([6]) J. Feldmann, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 752.
([7]) J. C. W. Crawley, *Exp. Cell. Res.*, 32, 1963, p. 368-378.
([8]) A. Lance-Nougarède et P. E. Pilet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2567.

(*Institut de Botanique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence des phosphates, en microscopie électronique, dans les cellules embryonnaires de quelques Dicotylédones.* Note (*) de Mlle **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Un traitement par le plomb, effectué après la fixation, permet de localiser les phosphates insolubles sur coupes ultrafines. Les phosphates solubles peuvent être mis en évidence par le même procédé, s'ils ont été précipités au préalable, lors de la fixation par les ions Ca^{++} et Mg^{++}.

Récemment une simple modification de la méthode au plomb de Gomori pour la phosphatase acide nous a permis de mettre en évidence, en microscopie électronique, la phytine (phytate ou inosito-hexaphosphate double de calcium et de magnésium) dans les globoïdes des grains d'aleurone de *Triticum vulgare* [1].

Mais les biochimistes ont montré qu'il existait dans les grains d'aleurone, outre le phytate double de calcium et de magnésium insoluble et contenu dans les globoïdes, du phytate de potassium, soluble et lié à la substance fondamentale protéique [2]. Le phytate de potassium n'est pas conservé par les techniques habituelles de fixation. Mais en milieu alcalin et en présence d'ions Ca^{++} et Mg^{++}, il précipite sous forme de phytate de calcium et de magnésium [2]. Nous avons donc tenté d'utiliser cette propriété pour le mettre en évidence *in situ* sur coupes ultrafines.

Explication des Planches.

Fig. 1 et 2. — *Cucumis sativus :* cellules cotylédonaires hydratées 3 jours et fixées par le formol-cacodylate à pH 7,5; sans coloration (G × 7 500.)

Fig. 1 : Fixateur sans Ca-Mg; seuls les globoïdes *gl* ont fixé le plomb.

Fig. 2 : Fixateur avec Ca-Mg (0,2 M); la substance fondamentale protéique *p* renferme de nombreux petits précipités.

Fig. 3 et 4. — *Pisum sativum :* portions de cellules cotylédonaires hydratées 24 h, au voisinage du noyau N, fixées par le formol alcalinisé par la soude à pH 8; sans coloration (G × 7 000.)

Fig. 3 : Fixateur sans Ca-Mg; aucun précipité de plomb n'est visible.

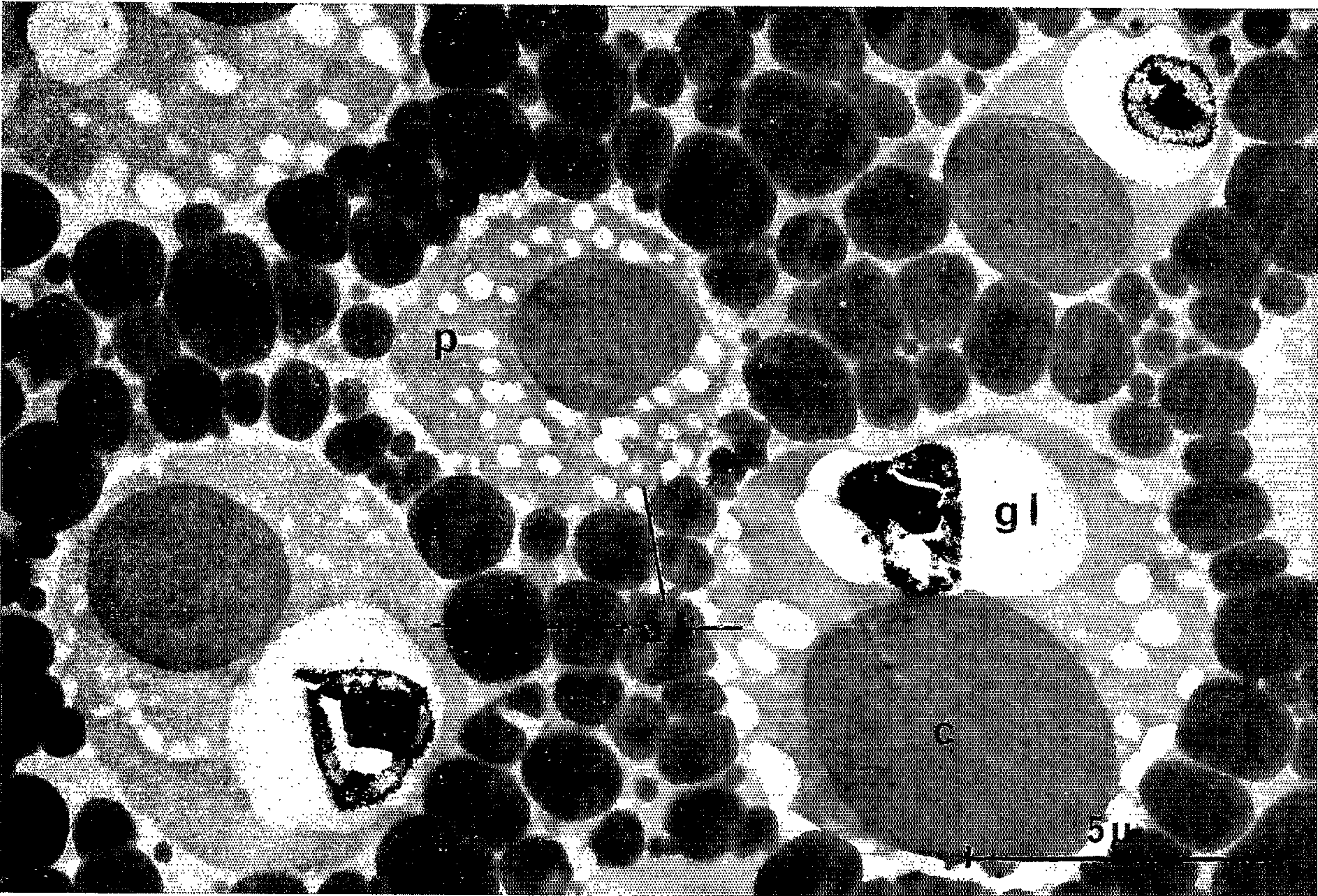
Fig. 4 : Fixateur avec Ca-Mg (0,3 M); des précipités denses de plomb sont abondants dans la protéine des grains d'aleurone *al* et au niveau de la chromatine *ch*.

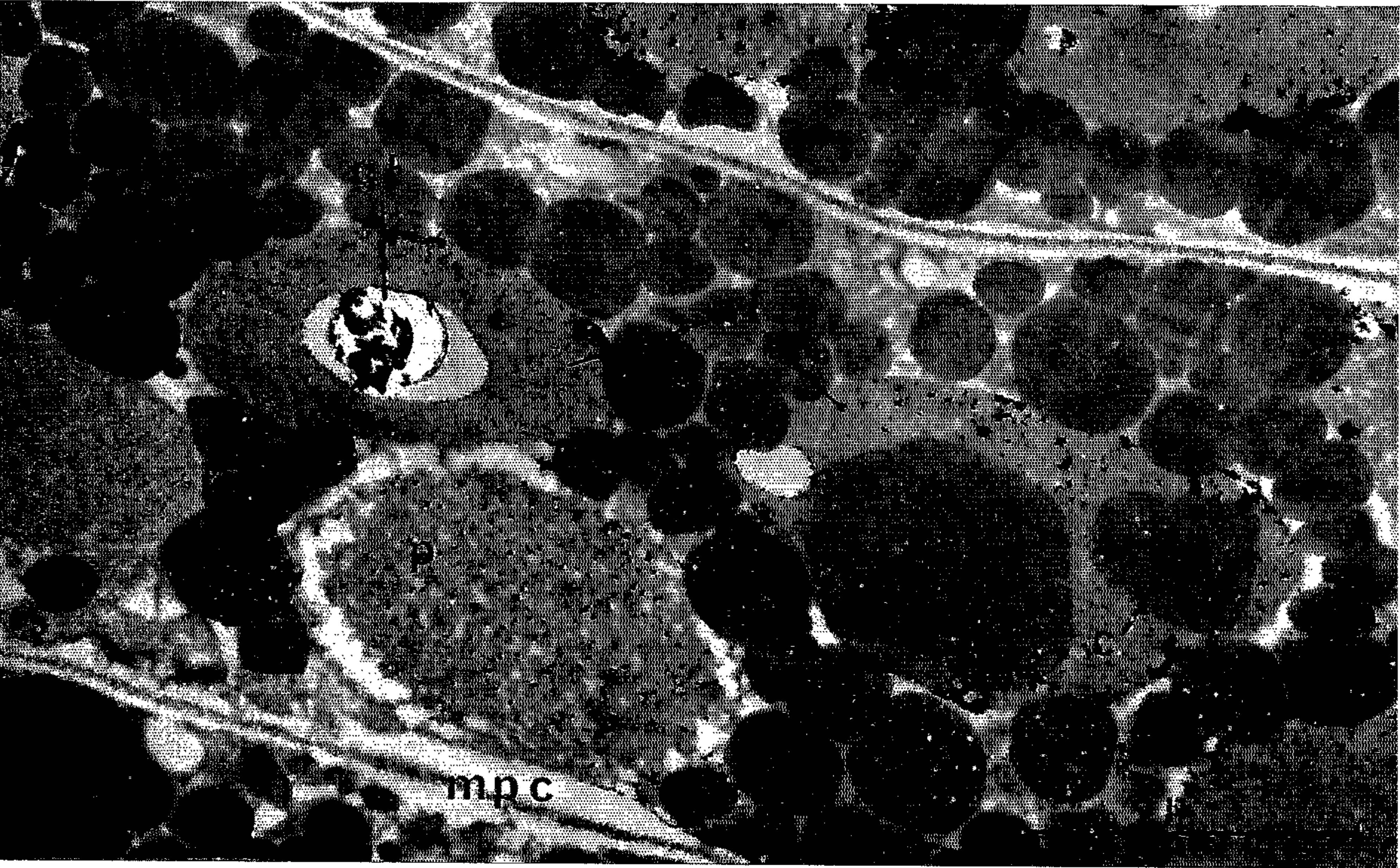
Fig. 5, 6 et 7. — *Lens esculenta :* cellules cotylédonaires hydratées 48 h et fixées par OsO_4-véronal à pH 8; coloration par l'acide phosphotungstique (G × 17 000.)

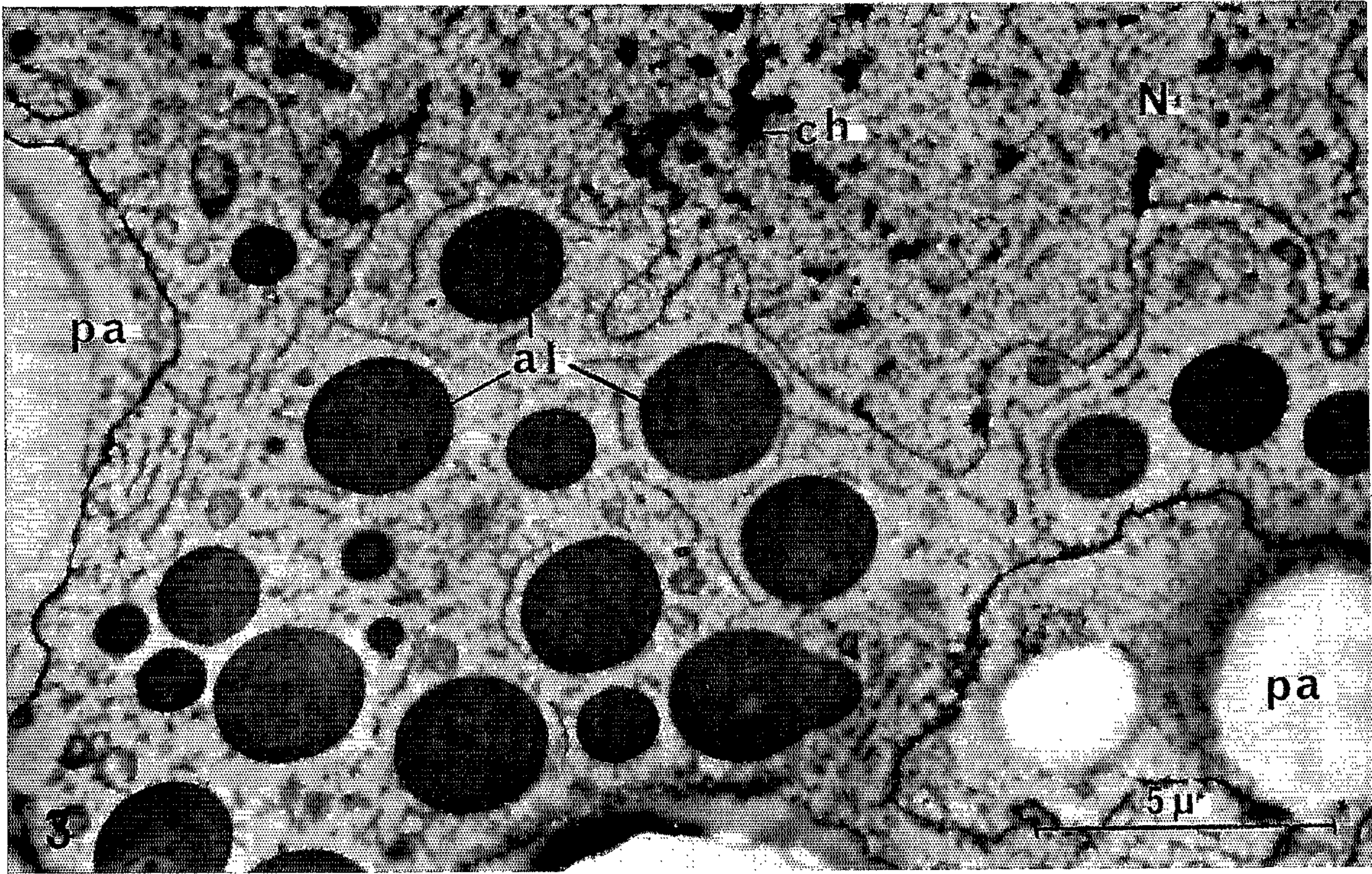
Fig. 5 : Fixateur sans Ca-Mg; aucun précipité de plomb n'est visible.

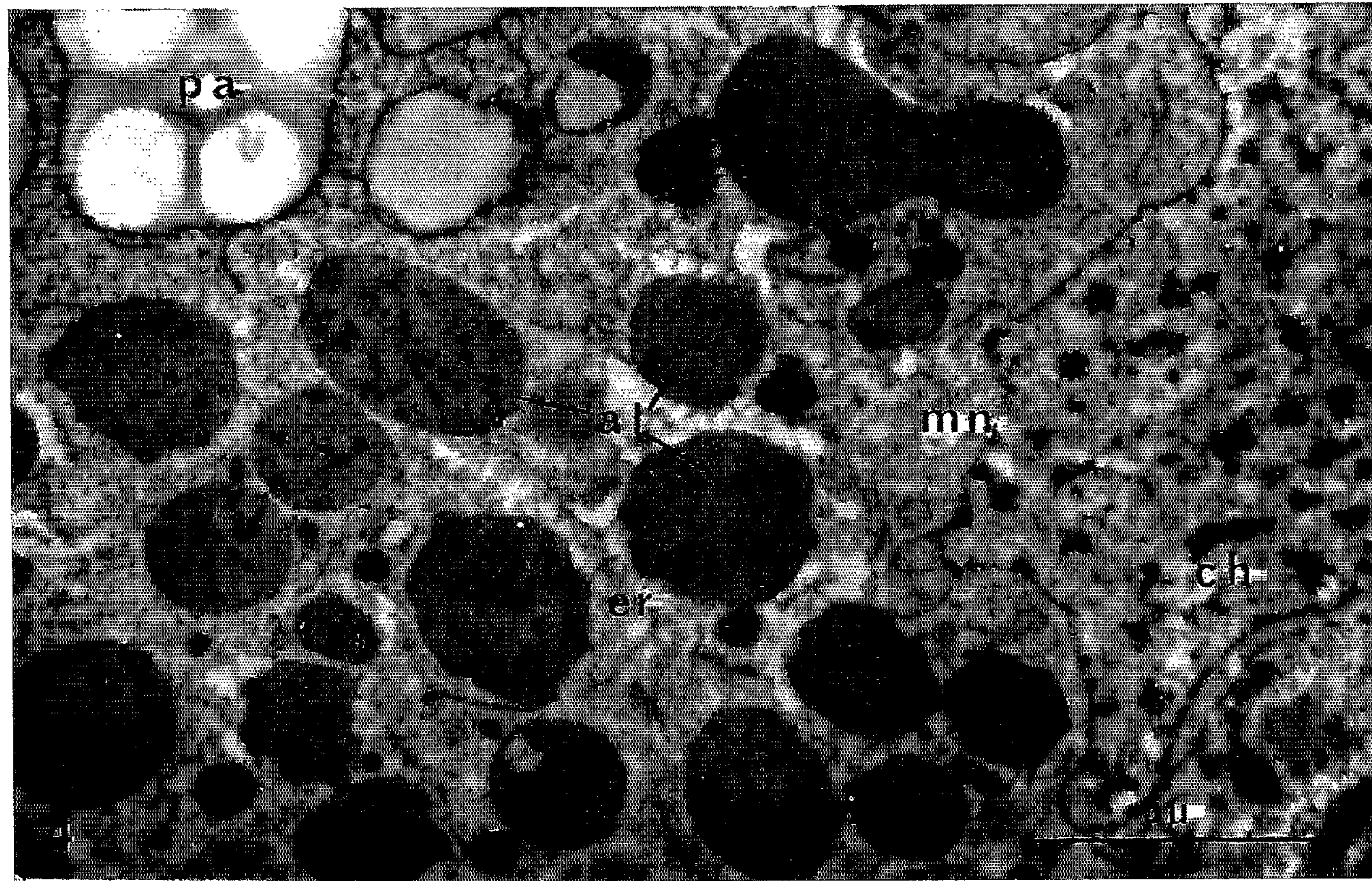
Fig. 6 : Fixateur avec Ca-Mg (0,15 M); de fins précipités de plomb sont abondants sur les travées protéiques *p* des grains d'aleurone *al*.

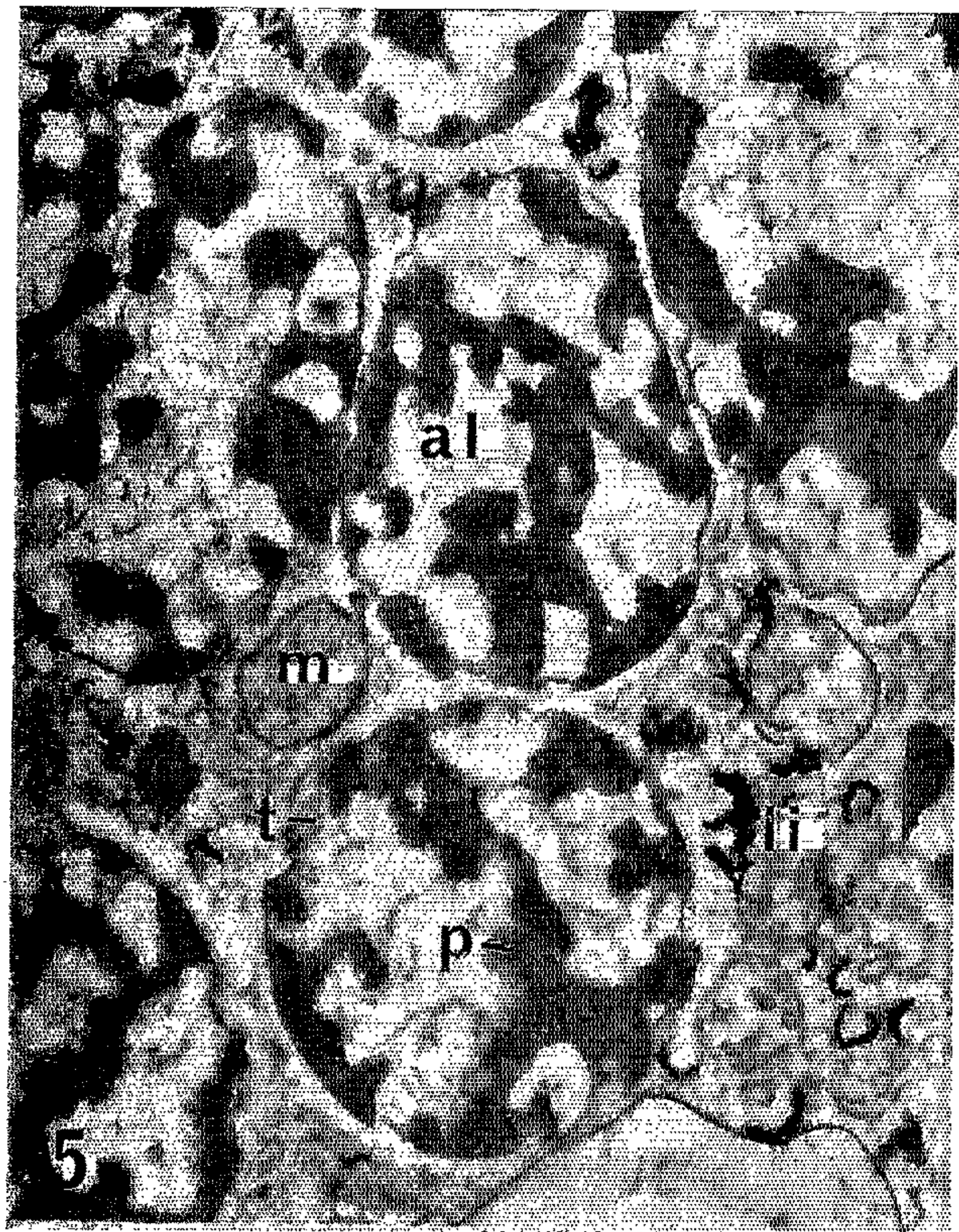
Fig. 7 : Fixateur avec Ca-Mg et lavage par le tampon citrate; la substance fondamentale *p* protéique est dépourvue de précipités.

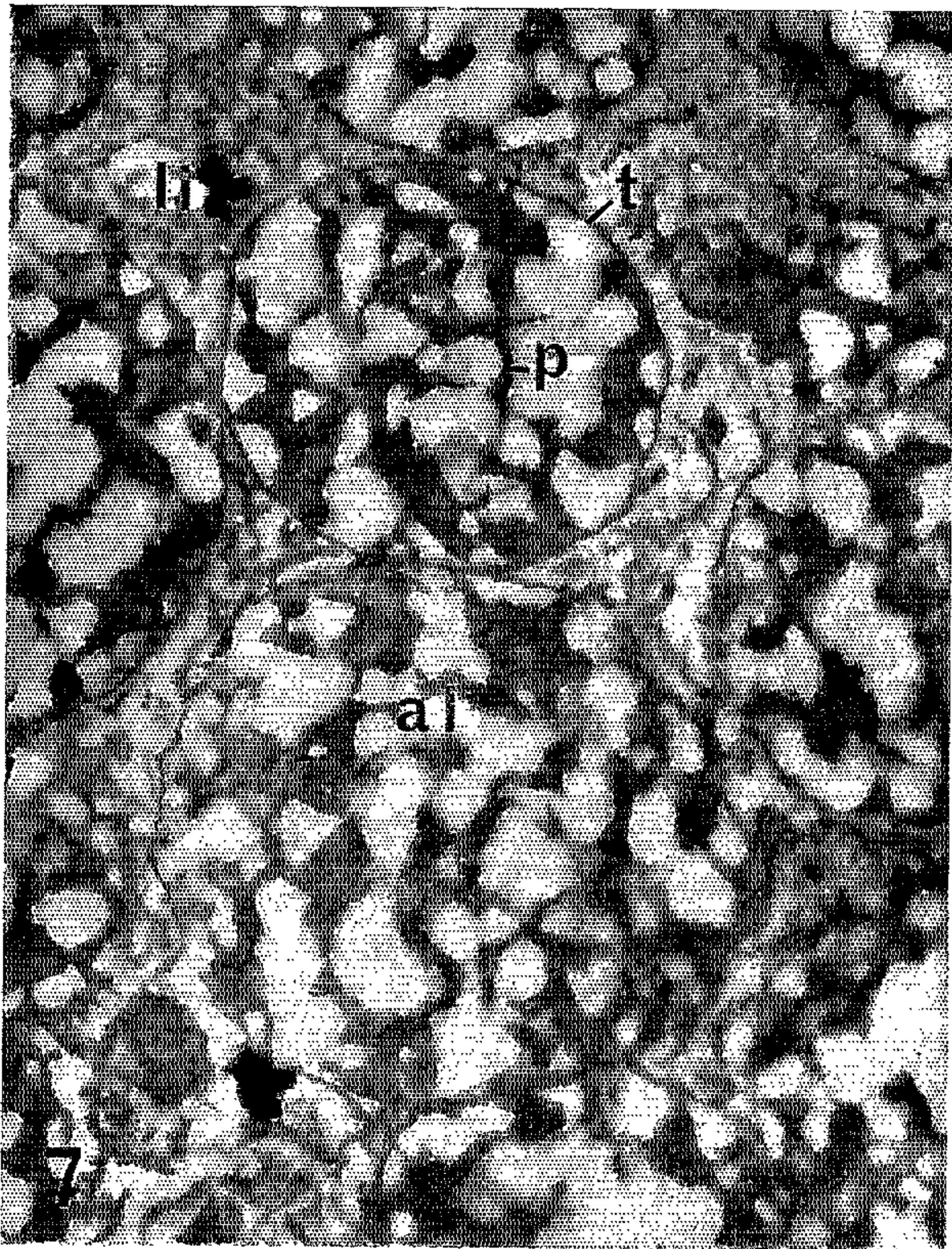

p
gl
c
5μ


p
mpc


ch
N
pa
al
pa
5 µ
3


pa
al
mn
ch
er
µ
4


al
m
t
p
li
5


li
t
p
al
7

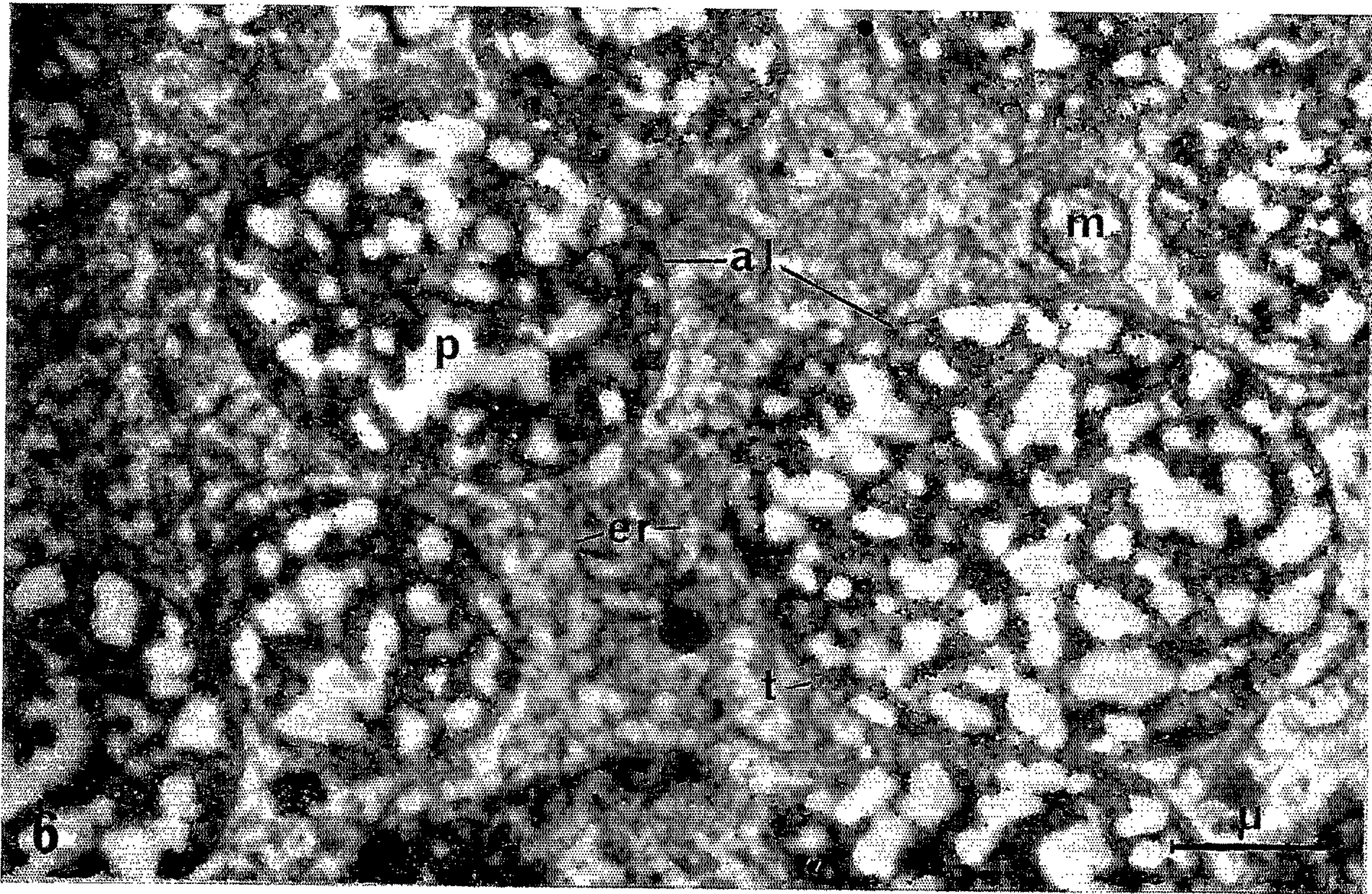
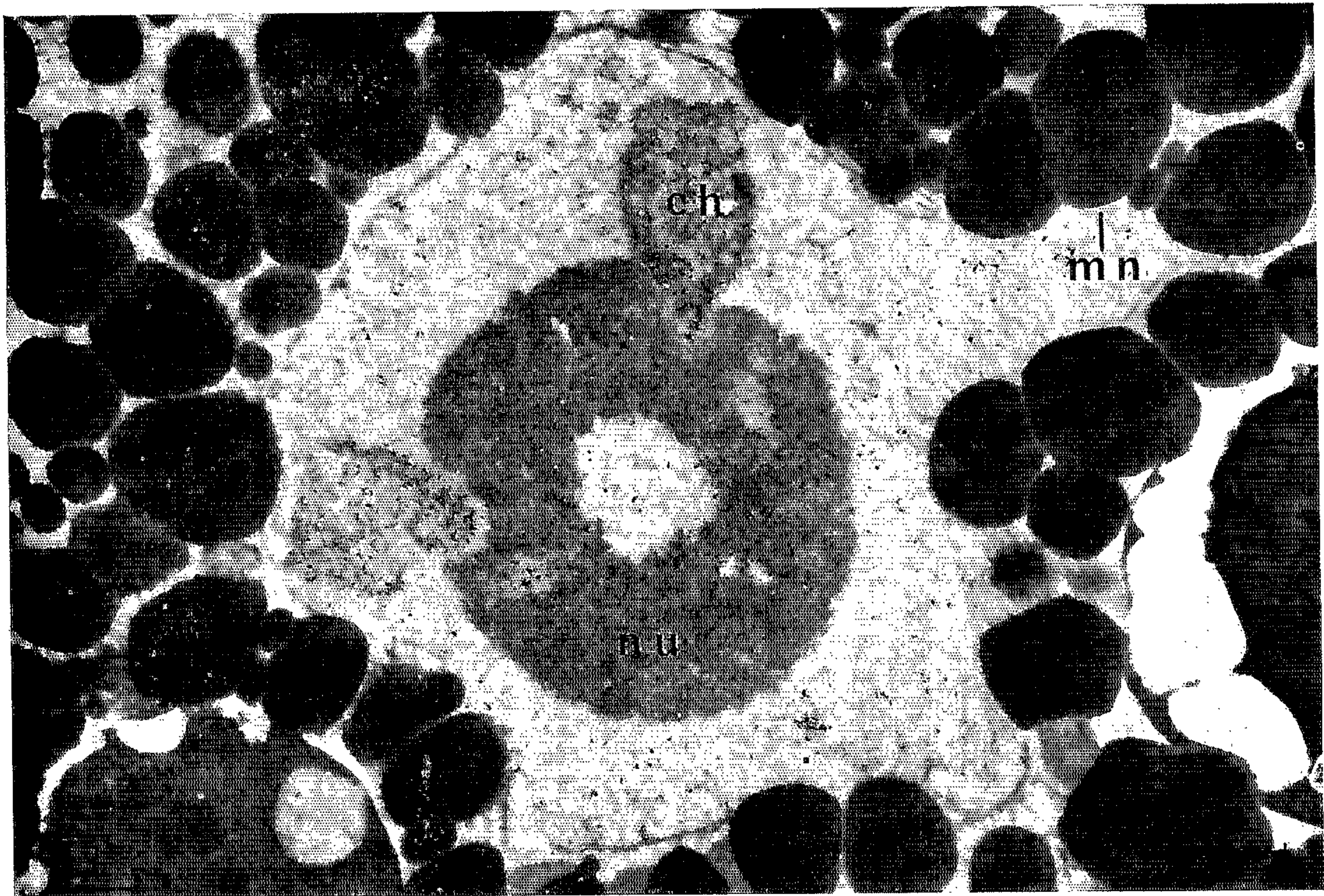
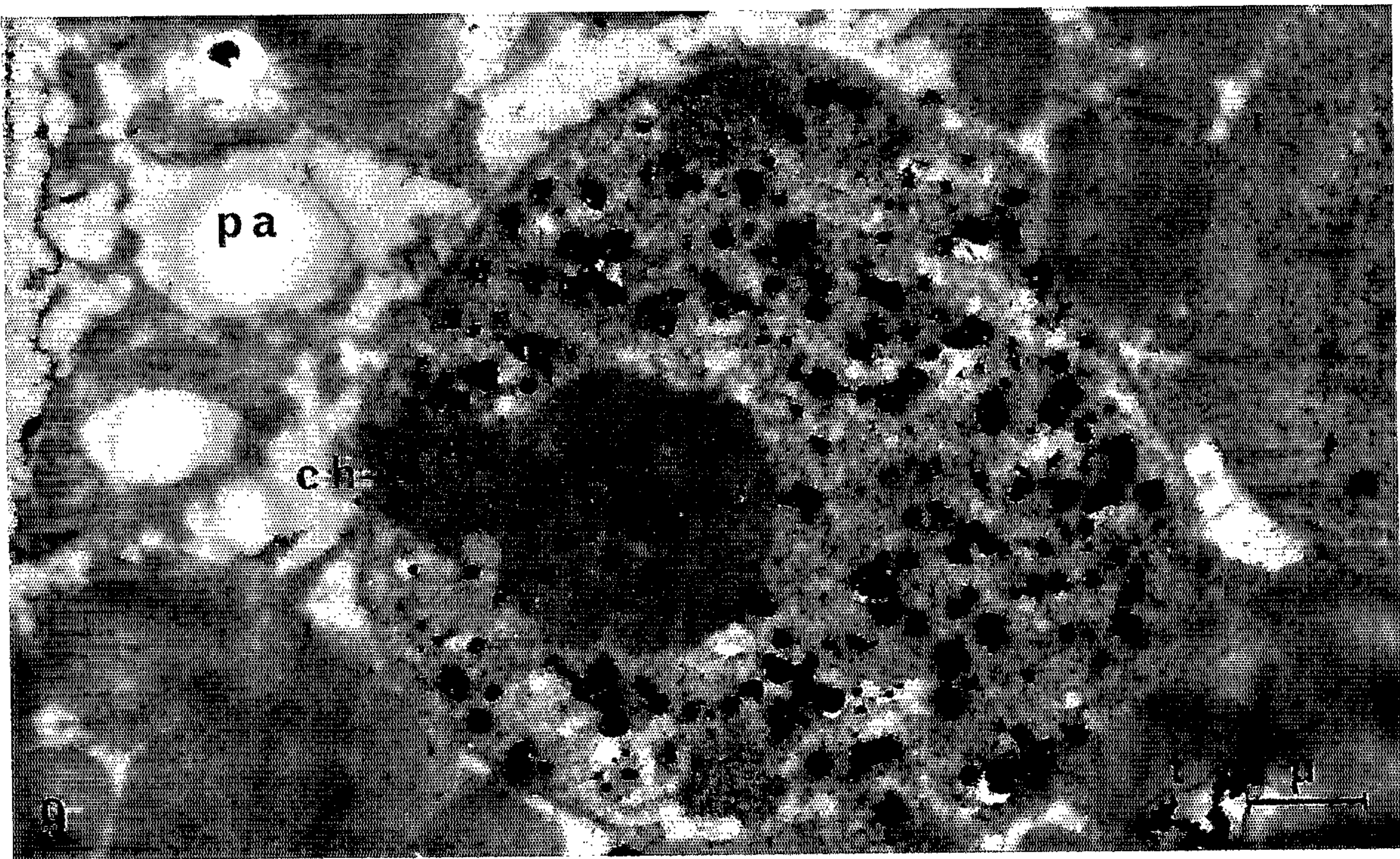
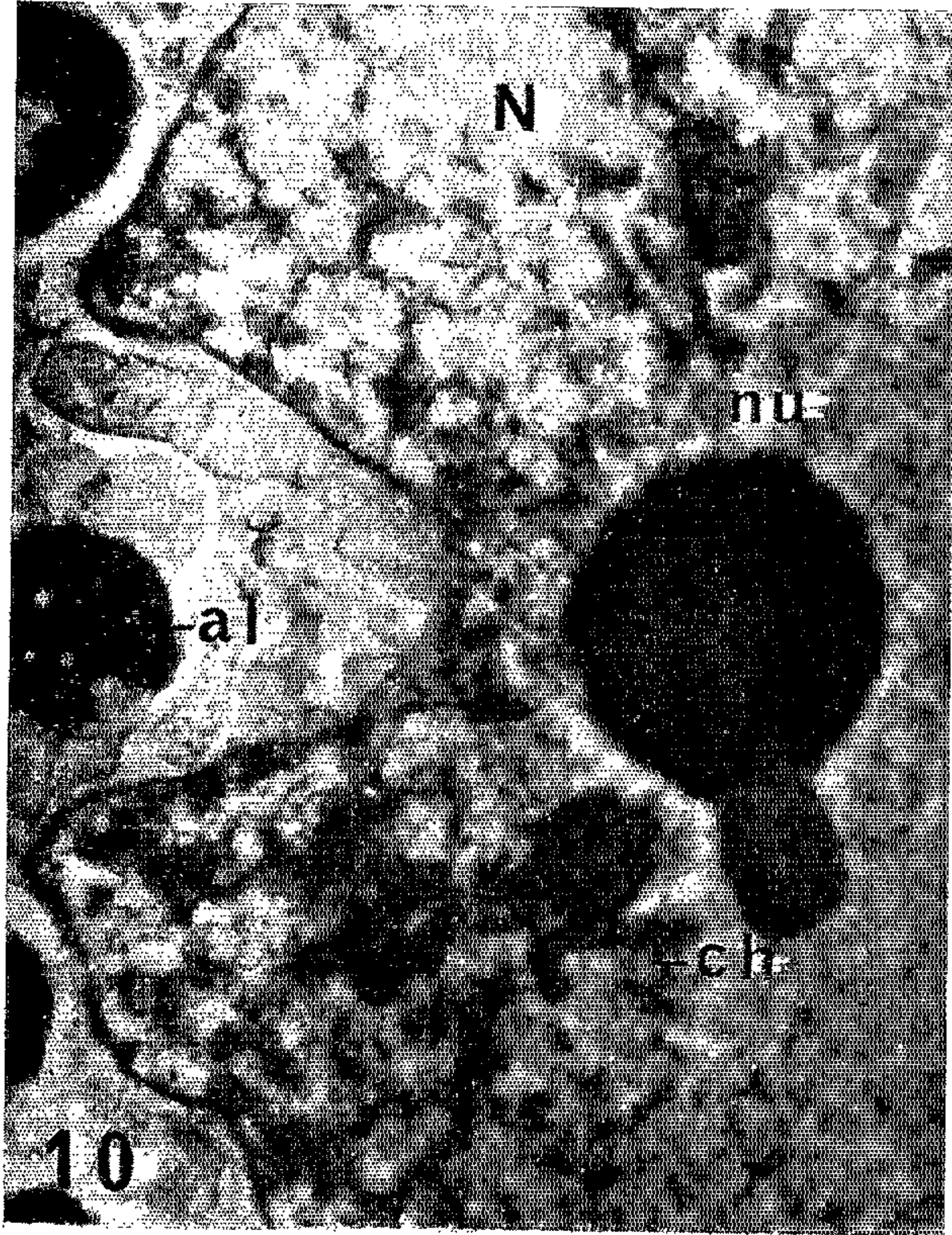
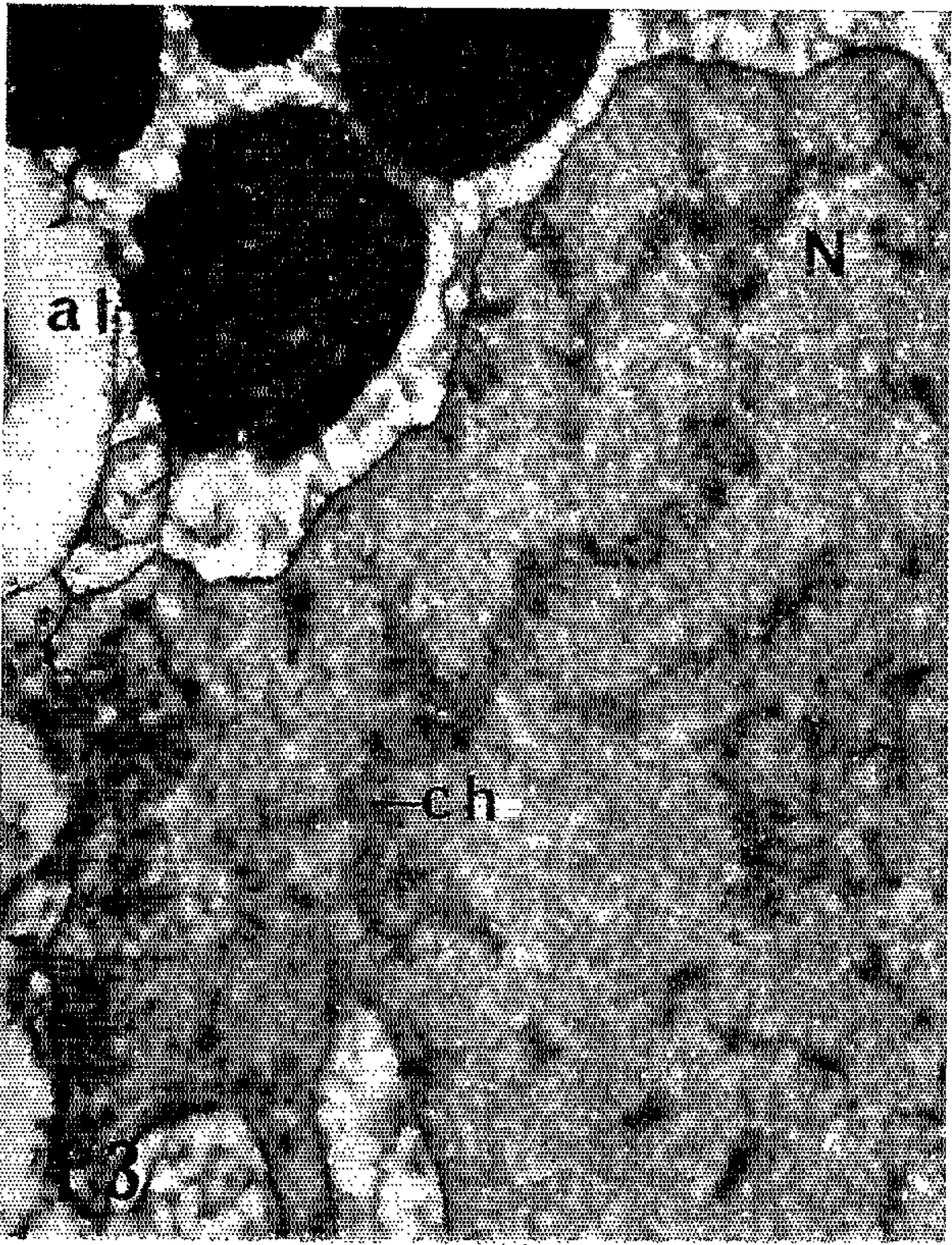

m
al
p
er
t
µ
6

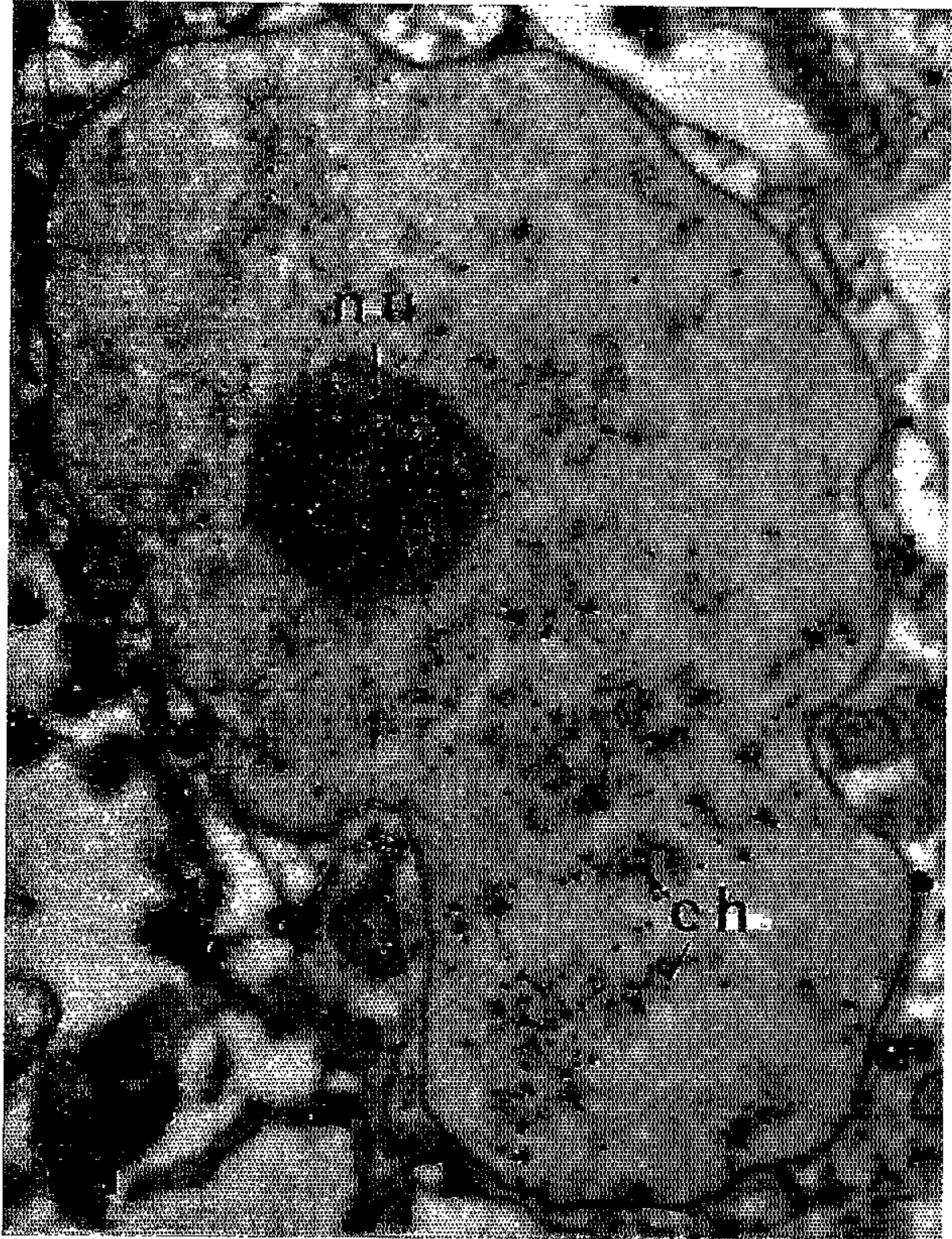
PLANCHE IV.






N
nu
al
ch
10


al
N
ch


nu
ch

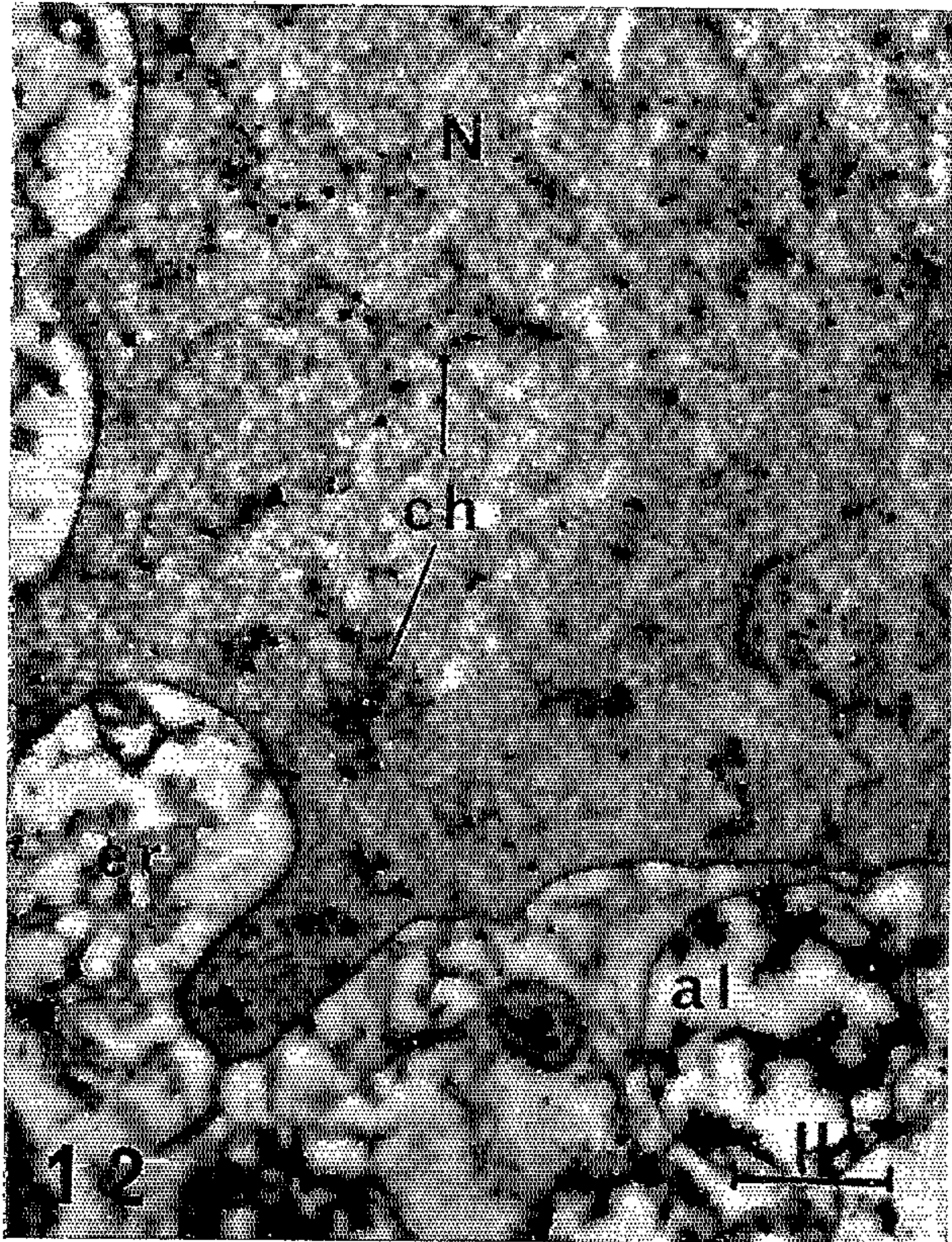

N
ch
er
al
12

Fig. 8 et 9. — *Cucumis sativus* : noyaux de cellules cotylédonaires hydratées 3 jours et fixées par le formol-cacodylate à pH 7,5; sans coloration (G × 13 000.)

Fig. 8 : Fixateur sans Ca-Mg. Seuls, de très fins précipités sont visibles sur les structures nucléaires, en particulier sur les chromosomes épinucléolaires *ch*.

Fig. 9 : Fixateur avec Ca-Mg (0,2 M); outre les fins précipités observés sur la figure 8, de gros et abondants précpités remplissent le nucléoplasme.

Fig. 10, 11, 12 et 13. — *Lens esculenta* : noyaux de cellules cotylédonaires hydratées 48 h et fixées par OsO_4-véronal à pH 8; coloration : acétate d'uranyle aqueux. (G × 13 000.)

Fig. 10 : Fixateur sans Ca-Mg; aucun précipité n'est visible sur les structures nucléaires.

Fig. 11 : Fixateur avec Ca-Mg (0,15 M); cellule procambiale; on observe d'abondants précipités sur la chromatine *ch* et quelques-uns dans le nucléole *nu*.

Fig. 12 : Fixateur avec Ca-Mg; cellule de parenchyme; les précipités sont très abondants dans les zones plus denses qui représentent la chromatine *ch*.

Fig. 13 : Fixateur avec Ca-Mg et lavage par le tampon citrate; les zones chromatiques *ch* sont dépourvues de précipités. La chromatine *ch* et la protéine des grains d'aleurone *al* sont intensément contrastées par l'acétate d'uranyle.

N, noyau; *mn*, membrane nucléaire; *nu*, nucléole; *ch*, chromatine; *al*, grain d'aleurone; *gl*, globoïde; *c*, cristalloïde; *p*, substance fondamentale protéique; *t*, membrane des grains d'aleurone; *mpc*, membrane pectocellulosique; *m*, mitochondrie; *pa*, plaste amylifère; *er*, ergastoplasme.

Ce travail a été effectué sur des graines hydratées de *Cucumis sativus* (Cucurbitacées), de *Pisum sativum* et de *Lens esculenta* (Papilionacées).

Des petits fragments de tissus cotylédonaires ont été fixés en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 7,5 et 8,5 suivant les cas), par différents fixateurs : formol-NaOH, formol-cacodylate, OsO_4-véronal, additionnés d'un mélange généralement équimoléculaire de chlorures de calcium et de magnésium, de concentration totale variant de 0,1 à 0,4 M. Après lavage, les pièces ont été traitées par l'acétate de plomb (0,5 ou 1 %) pendant une ou plusieurs heures. Au cours du lavage suivant cette opération, les pièces ont été soumises à un rinçage rapide par l'acide acétique dilué (1 à 0,2 %) pour éliminer les précipités dus à l'affinité des protéines pour le plomb. Dans le cas de fixation par le formol, les pièces ont été postfixées par OsO_4. Le matériel a été ensuite traité par les techniques usuelles d'inclusion dans l'araldite. Des pièces témoins ont été, soit fixées dans des mélanges dépourvus de Ca^{++} et de Mg^{++}, soit lavées par le tampon citrate, qui dissout les sels de calcium [3] et, en particulier, la phytine [[1], [4]], entre la fixation et le traitement par le plomb. Des essais réalisés avec la glutaraldéhyde comme fixateur ne nous ont pas permis de concilier une bonne réaction avec une bonne conservation des ultrastructures.

Après l'emploi d'un fixateur dépourvu d'ions Ca^{++} et Mg^{++}, les précipités de plomb sont exclusivement localisés à l'intérieur des globoïdes (*fig.* 1, *gl*). En particulier, les grains d'aleurone des Légumineuses, constitués exclusivement par de la substance fondamentale protéique, ne renferment généralement pas de précipités de plomb (*fig.* 3 et 5, *al*). Par contre, la présence d'ions Ca^{++} et Mg^{++} dans le fixateur fait apparaître dans la

protéine fondamentale, après traitement par le plomb, des précipités fins et abondants (*fig.* 2, 4 et 6, *al*, *p*). Un lavage par le tampon citrate avant le traitement par le plomb les fait disparaître (*fig.* 7, *al*, *p*); à l'égard de ce solvant, les précipités néoformés dans la substance fondamentale se comportent comme la phytine naturelle des globoïdes.

Une réaction analogue due à la présence d'ions Ca^{++} et Mg^{++} dans le fixateur se manifeste au niveau des noyaux par l'apparition, soit de fins précipités sur la chromatine des noyaux réticulés de *Pisum sativum* (*fig.* 4, *ch*) et de *Lens esculenta* (*fig.* 11 et 12, *ch*), soit de nombreux gros précipités dans le nucléoplasme des noyaux à prochromosomes de *Cucumis sativus* (*fig.* 9), et parfois sur le nucléole (*fig.* 9 et 11, *nu*). Ces précipités qui peuvent être également éliminés par le tampon citrate (*fig.* 13, *ch*) sont moins faciles à expliquer. Ils sont dus vraisemblablement aux radicaux phosphates des acides nucléiques

Par contre, les réactions observées au niveau des grains d'aleurone reproduisent *in situ* les réactions réalisées *in vitro* par les biochimistes. Malheureusement, bien que très reproductible, la précipitation *in situ* des phosphates solubles comporte un pourcentage assez élevé d'échecs, dus sans doute à ce que le fixateur et les ions Ca^{++} et Mg^{++} ne pénètrent pas dans les tissus à la même vitesse. Les images de diffusion sont en effet assez fréquentes.

Cependant, à condition de la répéter sur un nombre suffisant d'échantillons, cette réaction pourrait donner des résultats intéressants dans d'autres tissus. En particulier, on sait que la phytine est très répandue chez les Végétaux, mais sauf dans le cas des grains d'aleurone, on ne sait ni sous quelle forme, ni dans quels organites elle est localisée [2].

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) N. Poux, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 557-568.
(2) E. Michel-Durand, *Le phosphore des végétaux*, Presses Universitaires, 1939.
(3) G. Gomori, *Amer. J. Clin. Path.*, 16, 1946, p. 347-352.
(4) S. McGregor et H. E. Street, *Ann. Bot.*, nouv. série, 17, 1953, p. 385-396.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur les organites spéciaux mis en évidence dans le tissu sporifère staminal de* Ribes rubrum *L.* (*Grossulariacées*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'emploi de la double fixation glutaraldéhyde-tétroxyde d'osmium permet de confirmer l'existence d'organites spéciaux dans les cellules végétales, ayant des traits communs avec les plastes typiques et les mitochondries. Peu nombreux dans les archéspores, ils se multiplient avant la méiose; ils deviennent plus rares dans les microspores.

Au cours de la méiose, dans le cytoplasme des cellules mères de Groseillier, sont dispersés des plastes typiques, polymorphes, osmiophiles, de taille réduite, et, d'autre part, des organites d'un type spécial, paraissant être de nature plastidale, et contenant des granules semblables aux ribosomes cytoplasmiques [1]. Ces données, obtenues l'an dernier à l'aide de fixations osmiques, devaient être précisées et confirmées au moyen d'autres techniques.

Si le *permanganate de potassium* fixe correctement les structures des couches cellulaires superficielles de l'étamine, il donne des résultats irréguliers pour le tissu sporifère, qui reste insuffisamment contrasté.

Le traitement à la *glutaraldéhyde, suivi d'une postfixation osmique* fournit des images plus détaillées. Toutefois, dans de nombreux cas, le cytoplasme de la cellule mère se contracte, alors que celui des cellules végétatives bordantes demeure intact. Cette fragilité, qui se manifeste avec tous les fixateurs, traduit un état très particulier de la cellule. En effet, le tissu sporifère vivant a l'aspect d'une masse gélifiée incolore, enfermée dans le sac pollinique. En coupes ultrafines, le cytoplasme des cellules mères se révèle riche en inclusions claires aux électrons, de nature hydrophile, souvent groupées d'une façon régulière en chapelets multiples, dépendances du réticulum endoplasmique (*fig.* 1, *re*). Même aux faibles grandissements, des organites relativement volumineux (*o*), au contenu granulaire, se distinguent aisément des leucoplastes denses (*p*), et des mitochondries (*m*), dont la taille est plus réduite.

Comme dans le cas d'une simple fixation osmique, l'organite est délimité par une membrane composée de deux feuillets osmiophiles, séparés par une couche claire aux électrons, et dont l'épaisseur totale est de 150 Å (*fig.* 2, *mb*). Les granules qu'il contient ont une taille assez uniforme (150 Å) qui est aussi celle des ribosomes (*rb*) du cytoplasme, auxquels ils ressemblent beaucoup. Ils se répartissent de la même façon dans l'ensemble de la section. Parfois existe une inclusion osmiophile dont les bords restent confus (*io*).

Comme les plastes typiques, les organites spéciaux traversent les larges plasmodesmes ouverts dans la membrane pectocellulosique qui sépare la

cellule mère de ses voisines (*fig.* 3, *o*). Ils s'amincissent au cours du passage, montrant leur aptitude à se déformer.

Quelquefois filamenteux (*fig.* 4, *o*), l'organite peut être beaucoup plus long (5 μ) que les mitochondries voisines (*m*) dont le diamètre (0,5 à 1 μ) est du même ordre que le sien. On y décèle des profils de membranes multiples (*me*) qui évoquent des crêtes. *La répartition des granules internes* (*g*) *est très analogue à celle des ribosomes du cytoplasme voisin.* Parfois le profil de l'enveloppe est sinueux, alors que les mitochondries restent globuleuses et de forme régulière (*fig.* 5).

Les organites observés se distinguent des plastes typiques (*fig.* 6, *p*), plus petits, au contenu dense, renfermant des crêtes (*c*) et des structures fibrillaires. Les mitochondries (*m*) ont aussi des crêtes, mais leur substance fondamentale demeure claire aux électrons.

L'enveloppe de l'organite est quelquefois en rapport avec des systèmes membranaires internes qui ressemblent à des crêtes (*fig.* 7, *me*). Ces images sont fondamentales pour justifier le fait que l'organite relève bien de l'ensemble du chondriome, au même titre que les plastes typiques et les mitochondries. Dans la région centrale de l'organite, une membrane double représente peut-être un repli ou une fossette de la paroi, sa structure étant très analogue (*fig.* 7).

L'enveloppe est quelquefois plus complexe, formée de trois ou quatre lamelles osmiophiles, que séparent des couches claires de même épaisseur (*fig.* 8, *mb*). Dans la région centrale se trouve sectionnée une mem-

Explication des Planches.

Tissu sporifère des anthères de *Ribes rubrum* L. (Grossulariacées).
Fixation glutaraldéhyde-tétroxyde d'osmium; inclusion : araldite;
contrastant : permanganate de potassium.

Fig. 1. — Fragment d'une cellule mère avant le début de la prophase méiotique. Dans le cytoplasme, où de nombreuses inclusions hydrophiles se disposent en chapelets (réticulum endoplasmique, *re*), on reconnaît de multiples organites (*o*), dont le contenu est granuleux. Ils sont plus volumineux que les mitochondries (*m*) et les plastes (*p*). La cellule n'a pas encore édifié son épaisse couche callosique. (G × 24 000.)

Fig. 2. — Vue agrandie d'un organite de la cellule précédente. Entre le contenu granulaire et le cytoplasme s'intercale la membrane d'enveloppe, dont la structure comporte un double feuillet osmiophile, visible par endroits (*mb*). Les granules (*g*) dont la taille (150 Å) est semblable à celle des ribosomes (*rb*), sont répartis d'une façon à peu près uniforme dans toute la section. Une inclusion osmiophile (*io*) interne ne présente pas de contour bien défini. (G × 60 000.)

Fig. 3. — Passage d'un organite (*o*) d'une cellule mère à l'autre à travers l'un des larges plasmodesmes (*pl*) de la membrane. L'organite s'amincit au cours de la traversée qu'il effectue en même temps qu'un plaste dense (*p*), puis il s'élargit et reprend sa forme au-delà. (G × 18 000.)

Fig. 4. — Organite filamenteux (*o*) de grande taille (5 μ de longueur) par rapport aux mitochondries voisines (*m*). En plus des granules (*g*) dont le diamètre est assez uniforme et semblable à celui des ribosomes hyaloplasmiques (*rb*), il possède localement des profils membranaires multiples (*me*). (G × 40 000.)

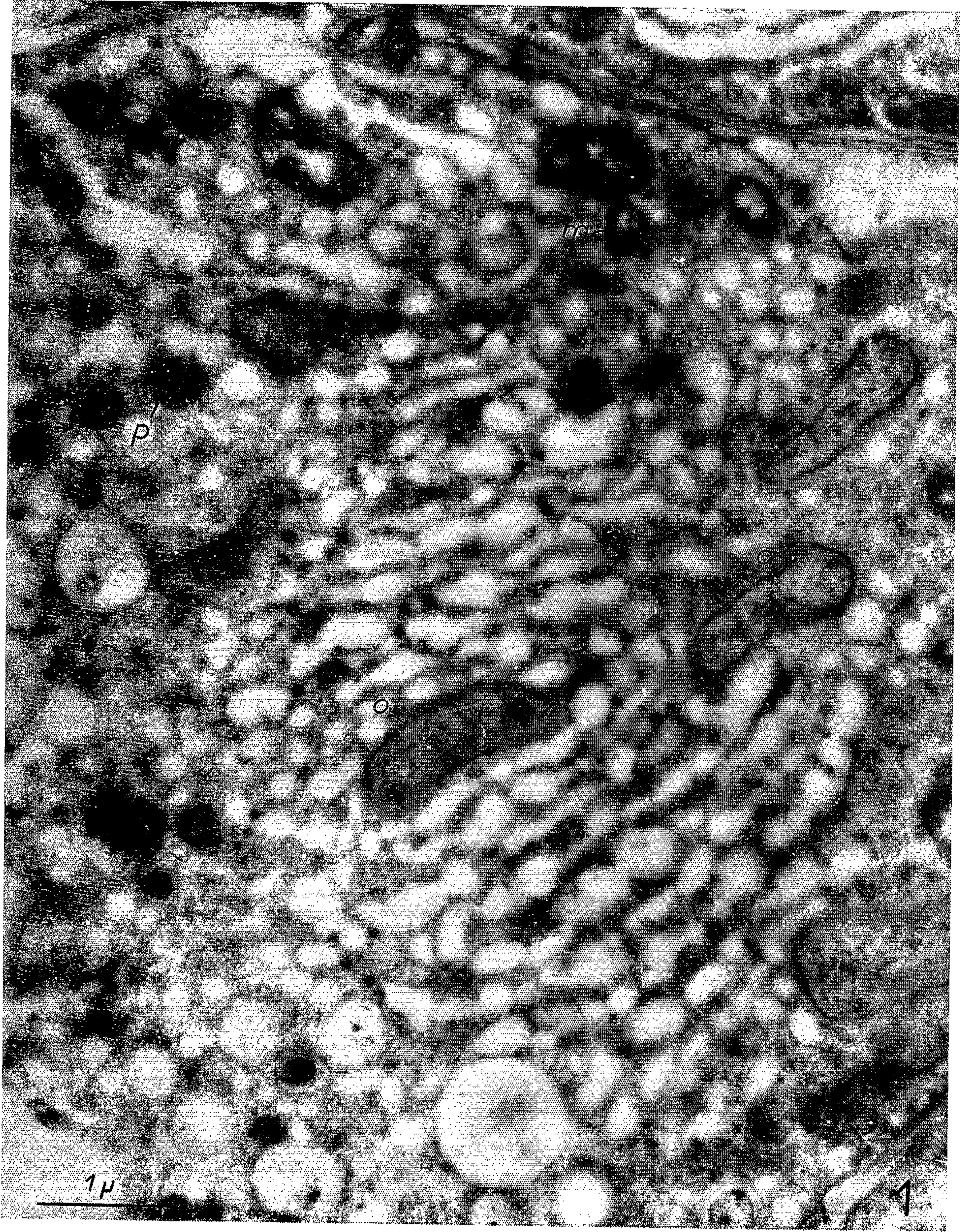
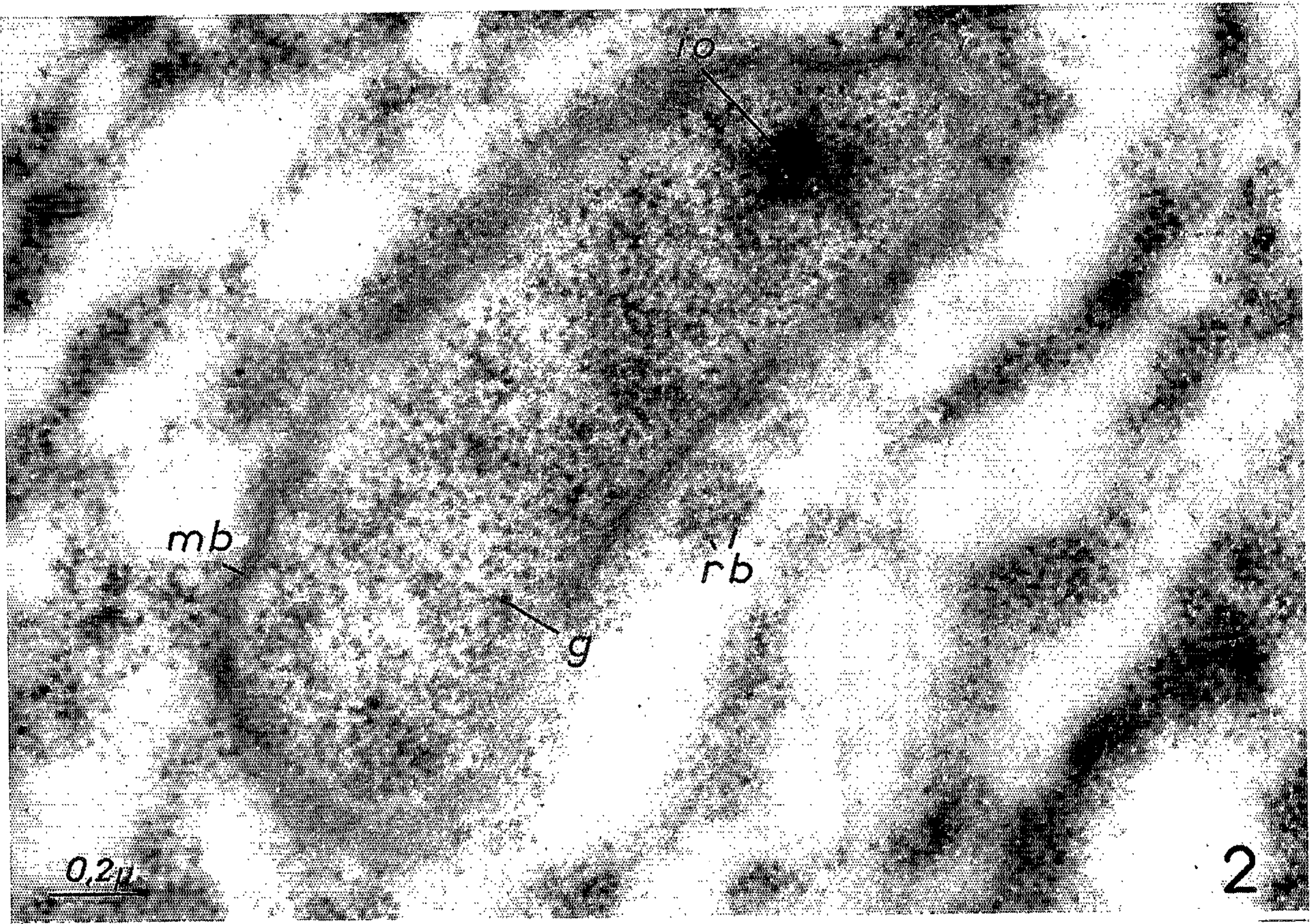
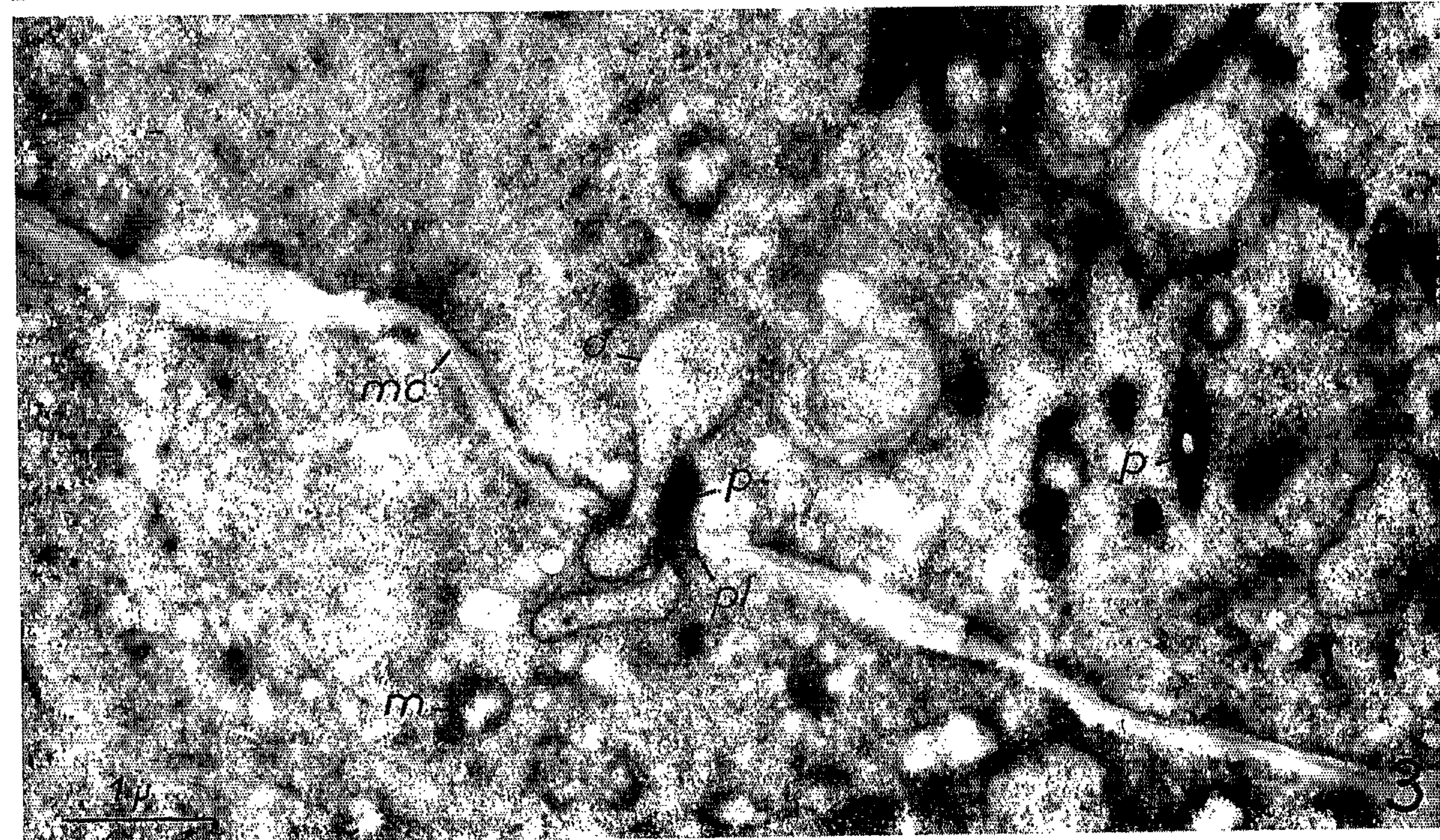
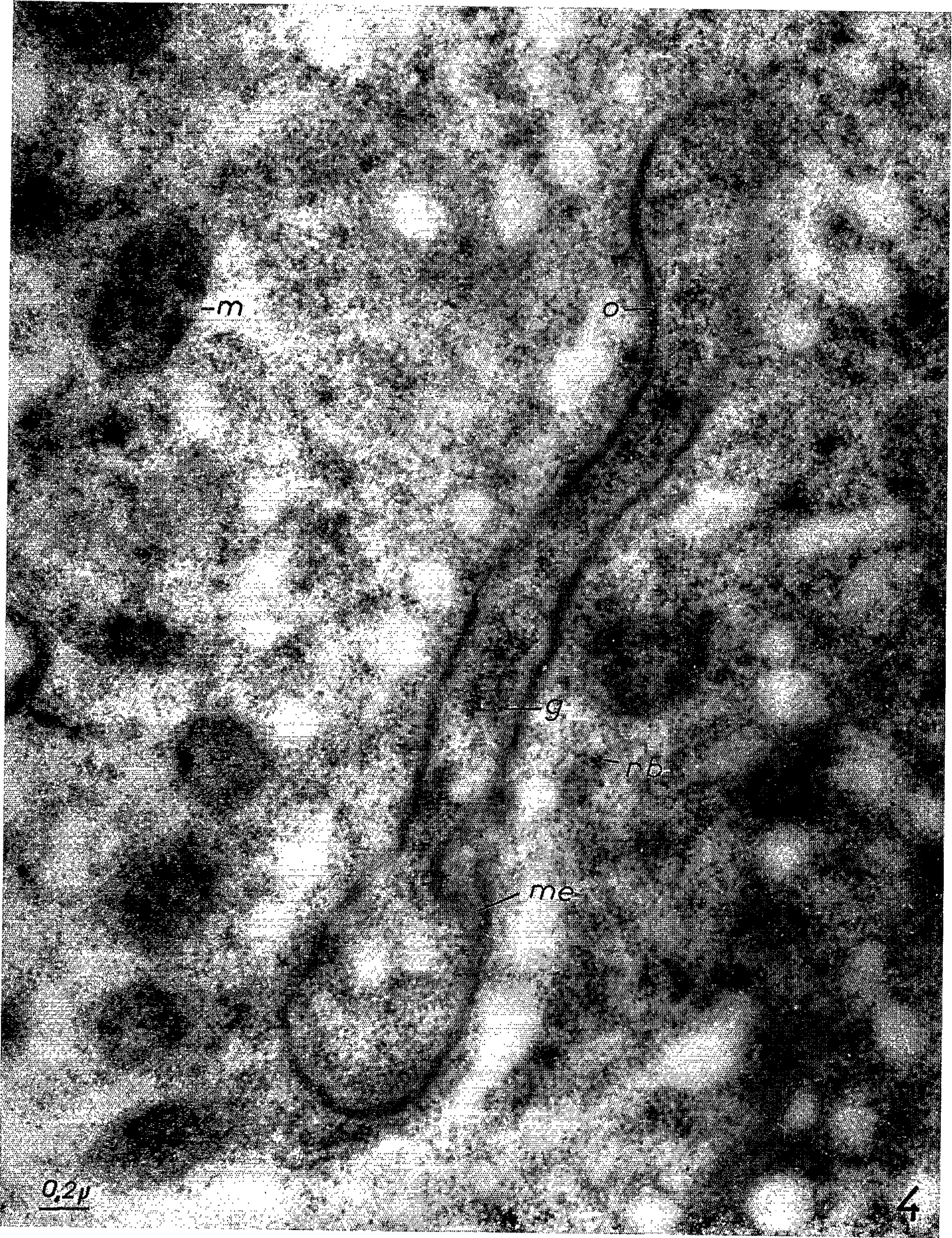

m
p
o
o
1 μ
1

Planche II.






m
o
g
rb
me
0,2μ
4

*


m
b
mb
0,2 µ
5


fo
a
mb
p
m
c
rb
0,2 µ

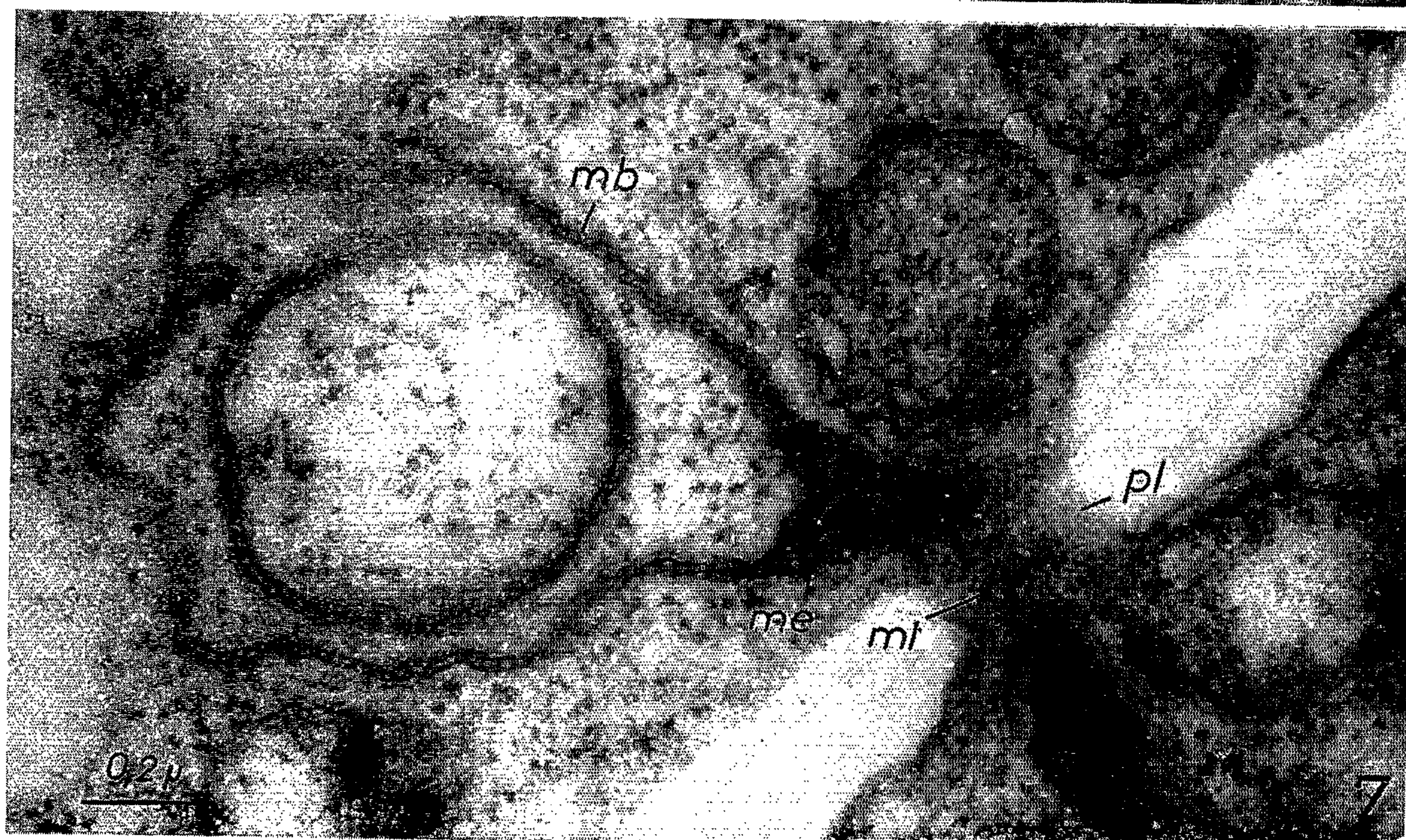

mb
pl
me
mi
0,2 µ
7

PLANCHE VI.



Fig. 5. — Section d'un organite (*o*) que son contour sinueux et ses grandes dimensions opposent aux mitochondries (*m*), globuleuses, et plus petites. La structure de l'enveloppe (*mb*), composée d'un double feuillet osmiophile, est distincte sur une grande partie du contour. (G × 50 000.)

Fig. 6. — Dans une même plage cytoplasmique apparaissent des mitochondries (*m*), un leucoplaste dense (*p*), un organite spécial (*o*). Les mitochondries ont un contenu moins osmiophile que le plaste, pourvu lui aussi de crêtes internes (*c*). L'organite filamenteux, plus volumineux, limité par une membrane double (*mb*), contient des granulations (*g*) analogues aux ribosomes (*rb*), une vésicule claire (*v*), une inclusion réductrice (*io*) aux bords confus. (G × 60 000.)

Fig. 7. — Organite qui s'engage dans un plasmodesme (*pl*). La paroi (*mb*) possédant un double feuillet osmiophile est en rapport avec des profils lamellaires sinueux analogues à des crêtes (*me*). A l'intérieur de l'organite se trouve sectionnée une membrane de forme circulaire, composée essentiellement d'une double couche osmiophile, analogue à l'enveloppe dont elle est peut-être un repli. Dans l'intervalle compris entre les deux membranes, comme dans la région centrale sont répartis des granules analogues aux ribosomes. Un microtubule (*mt*) est disposé obliquement en travers du plasmodesme (*pl*). (G × 70 000.)

Fig. 8. — Coupe ultrafine d'un volumineux organite dont la membrane double présente localement une structure plus complexe (*mb*). Trois ou quatre feuillets osmiophiles se trouvent superposés. En plus des granules (*g*), l'organite possède une grande vésicule claire (*v*), une inclusion réductrice (*io*). Une structure interne, vésiculaire ou tubulaire, délimitée par des membranes plurilamellaires, renferme un espace pauvre en granules; *d*, dictyosome. (G × 50 000.)

brane composée aussi de lamelles osmiophiles multiples. Les granulations internes de l'organite entourent ici une grande vésicule claire (*v*), dépourvue d'inclusions figurées.

Des organites analogues se voient çà et là dans les coupes ultrafines des archéspores, même fixées plusieurs mois avant le déclenchement de la méiose. Ils sont rares en regard des mitochondries et des plastes, toujours nombreux. Peu avant la division hétérotypique, ils se multiplient et se diversifient. On peut encore en déceler dans les tétraspores, à différents stades après la méiose, même quand l'exine est élaborée complètement.

Les organites que nous venons de décrire possèdent donc des caractères structuraux analogues à ceux des plastes typiques : enveloppe comportant une double lamelle osmiophile, structures internes lamellaires, inclusions réductrices. Leurs formes filamenteuses, leurs dimensions pendant la méiose, leur comportement les en rapprochent aussi. Comme les plastes typiques ils deviennent plus nombreux peu avant la division réductrice.

Cependant, *d'autres caractères les différencient.* A l'inverse des plastes typiques et des mitochondries, ils sont assez volumineux et peu répandus dans les archéspores; ils se raréfient à nouveau après la méiose. Leurs formes et leur dimensions sont variées. La structure de leur enveloppe est parfois complexe. Les systèmes de membranes internes sont peu fréquents. Leurs granulations sont analogues aux ribosomes hyaloplasmiques. Elles diffèrent donc de celles des chloroplastes, qui selon Gunning ([2]), ont une taille plus réduite que celle des ribosomes du hyaloplasme.

Si la nature plastidale des organites étudiés se confirme, il est encore difficile de préciser leur origine et de savoir s'ils sont génétiquement distincts du reste du chondriome, ou s'ils représentent des plastes évoluant d'une façon particulière.

(*) Séance du 19 juillet 1965.
(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 861.
(2) GUNNING, *J. Cell Biol.*, 24, 1965, p. 79-93.

(*Laboratoires de Botanique de l'E. N. S.*
et de Biologie végétale VI du C. P. E. M.,
24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du phosphate sur la formation de lésions locales induites par le virus de la mosaïque du Tabac chez un hôte hypersensible.* Note (*) de M. **René Scalla** et M[lle] **Raymonde Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La formation de lésions locales induites par le virus de la mosaïque du Tabac chez le *Nicotiana Xanthi* est inhibée si des rondelles de feuilles inoculées sont placées pendant 48 h sur une solution 0,1 M de phosphate de potassium ou de sodium, à un pH voisin de la neutralité.

Des recherches actuellement en cours dans notre laboratoire nous ont conduits à étudier l'influence de l'ion phosphate sur la formation des lésions locales produites après inoculation d'un virus à une plante hypersensible.

Notre travail a utilisé principalement le *Nicotiana Xanthi* inoculé avec le virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.). Des rondelles de feuilles infectées ont été placées sur différentes solutions aqueuses, dans des boîtes de Pétri, elles-mêmes déposées dans une salle conditionnée (température 19°; éclairement : 8 000 lx; photopériode : 15 h).

Si, 1 h environ après l'inoculation du virus, on dépose des rondelles de feuilles sur une solution 0,1 M de phosphate de potassium (pH 7), on constate que le nombre de lésions locales qui apparaissent environ 48 h plus tard, est beaucoup plus faible (toujours moins de 10 %) que celui noté sur des rondelles témoins placées sur de l'eau distillée.

Le phosphate de potassium exerce une inhibition légèrement plus marquée que le phosphate de sodium; il est en même temps moins toxique pour le matériel végétal.

La solution de phosphate doit être au moins d'une concentration de 0,08 M pour produire une nette inhibition; mais une molarité plus grande que 0,1 M est nettement toxique.

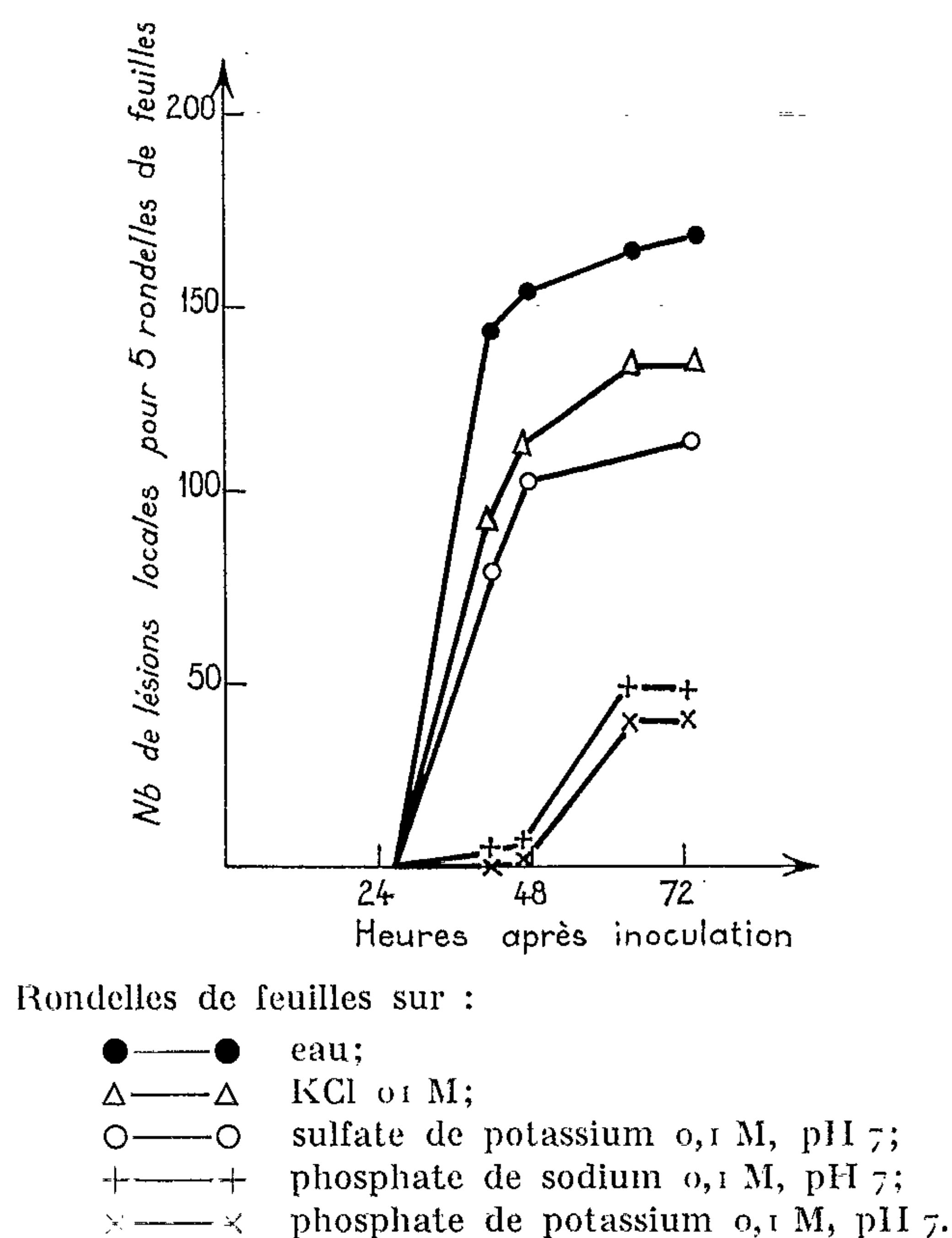
Le pH de la solution ne semble guère avoir d'influence sur l'effet du phosphate, du moins dans l'intervalle étudié (pH 5 à 9). Nous avons habituellement réalisé les essais à pH 7.

Nous avons essayé de remplacer le phosphate par différents sels minéraux; parmi les substances utilisées, le chlorure de potassium (0,1, 0,2 et 0,3 M) et le sulfate de magnésium ou de potassium (0,1 M) ont produit une diminution du nombre de lésions locales, mais leur action était moins marquée que celle du phosphate.

Le phosphate n'agit pas directement sur le virus : d'une part une solution de V. M. T. dans du phosphate de potassium (0,1 M, pH 7) produit sur des feuilles de *N. Xanthi* un nombre généralement plus grand de lésions

locales qu'une solution aqueuse contenant la même quantité de virus; d'autre part, le phosphate inhibe la formation de lésions locales même s'il n'est mis en présence de rondelles de feuilles que 6 h après l'inoculation du virus.

On est donc amené à conclure que l'action du phosphate s'exerce sur le métabolisme de la feuille inoculée. Cet effet se produit dans diverses conditions d'éclairement : alternance normale de lumière et d'obscurité, lumière continue, obscurité continue.



Rondelles de feuilles sur :
●——● eau;
△——△ KCl 01 M;
○——○ sulfate de potassium 0,1 M, pH 7;
+——+ phosphate de sodium 0,1 M, pH 7;
×——× phosphate de potassium 0,1 M, pH 7.

L'inhibition constatée pourrait consister, soit en un retard dans l'apparition des lésions locales, soit en une diminution de leur nombre définitif. Il est difficile de trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, car, sur les rondelles de feuilles mises en présence de phosphate, les lésions locales sont en général mal définies, plus ou moins confluentes, et par conséquent difficiles à compter. D'autre part, la forte concentration en phosphate utilisée finit par produire au bout de 3 à 4 jours, des lésions assez étendues; on peut y remédier dans une certaine mesure, d'une part en utilisant une quantité minimale de solution de phosphate, de sorte que les rondelles de feuilles ne puissent pas être recouvertes par le milieu

liquide, et, d'autre part, en limitant à 48 h le temps de contact avec la solution, après quoi les rondelles sont placées en boite de Pétri sur du papier filtre humide (le temps de contact avec la solution de phosphate ne doit pas être inférieur à 30 h).

Nous n'avons pu retrouver les résultats que nous venons d'énoncer en utilisant des feuilles entières détachées ayant absorbé du phosphate par leur pétiole; l'absorption de la plus grande quantité de phosphate compatible avec la survie de la feuille ne produit aucune diminution du nombre des lésions locales. Király et Szirmai ont d'ailleurs fait une remarque analogue en étudiant l'action de la kinétine [1].

Enfin, plusieurs dosages par la méthode des lésions locales nous indiquent que la teneur en V. M. T. des rondelles de *N. Xanthi* ayant séjourné 48 h sur une solution de phosphate de potassium 0,1 M, pH 7 est nettement inférieure (moins de 50 %) à celle de rondelles témoins placées sur de l'eau distillée.

(*) Séance du 21 juin 1965.

[1] Z. KIRÁLY et J. SZIRMAI, *Virology*, 23, 1964, p. 286-288.

(*Laboratoire de Pathologie végétale, Biochimie et Physiologie comparées, I.N.R.A.*, B.P. nº 502, *Dijon, Côte-d'Or.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une méthode d'extraction des pigments liposolubles. Application à la* Spirodela polyrrhiza *Schleid.* Note (*) de M. **René Monéger**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les pigments liposolubles de la *Spirodela polyrrhiza* ont été extraits par une méthode dont l'originalité principale réside dans la lyophilisation préalable du matériel végétal. En culture comme dans la nature, les frondes renferment essentiellement les chlorophylles *a* et *b*, le β-carotène et la lutéine, accompagnés de faibles quantités d'autres fractions, notamment époxylutéine, violaxanthine et néoxanthine.

Des frondes de *Spirodela polyrrhiza* ont été prélevées au hasard, durant la belle saison, dans une population recouvrant une pièce d'eau à Gif-sur-Yvette. Par ailleurs, à partir d'hibernacles (ou turions) recueillis au même endroit à l'automne et conservés pendant l'hiver à une température de +5°C environ, des cultures ont été réalisées sur milieu de Hutner [(1), (2), (3)] dans des conditions de température et d'éclairement rigoureusement contrôlées, au moyen d'enceintes climatiques dont le dispositif de réglage sera décrit ailleurs.

Le matériel à traiter, après avoir subi un lavage à l'eau bidistillée et un essorage centrifuge, est pesé rapidement, puis fixé par immersion dans l'azote liquide. Il fait alors immédiatement l'objet, à l'obscurité, d'une lyophilisation au terme de laquelle le vide est cassé par un courant d'azote sec. L'extraction peut se dérouler ensuite en l'absence d'eau. Un broyeur Dangoumau à circuit de réfrigération permet d'obtenir un broyage fin en présence d'acétone pure, en atmosphère d'azote, à l'obscurité et à basse température (— 60°C environ). L'épuisement du broyat est assuré par de l'acétone pure refroidie.

Une partie aliquote de l'extrait acétonique ainsi préparé est additionnée d'eau bidistillée (20 % de son volume) pour servir au dosage des chlorophylles par la méthode de Mac Kinney (4), puis à leur séparation selon le procédé décrit par Laborie (5). Le reste de l'extrait, repris par l'éther de pétrole, est saponifié sous azote, à froid et à l'obscurité, par une solution saturée de potasse dans l'éthanol, en vue de la séparation des caroténoïdes par chromatographie sur poudre de cellulose [(6), (7)]. Les chromatographies ont lieu dans une enceinte obscure où la température est maintenue aux environs de + 4°C et où un collecteur automatique fractionne l'éluat par comptage photoélectrique des gouttes qui tombent directement de la colonne dans les tubes. Les fractions sont caractérisées et dosées par spectrophotométrie. Les teneurs sont rapportées au poids de matière lyophilisée. Toutes les opérations qui ne peuvent être conduites à l'obscurité totale sont menées dans la pénombre.

La lyophilisation du matériel dès sa fixation présente plusieurs avantages. Elle rend possible la conservation des échantillons à l'état sec en atmosphère d'azote pendant quelques jours, ainsi que la détermination du poids

de matière sèche. Elle permet l'épuisement en l'absence d'eau, ce qui accroît le pouvoir solubilisant de l'acétone, évite l'extraction des anthocyanes et le recours aux équations établies par Billot ([8]), supprime les éventuelles activités enzymatiques résiduelles et élimine l'obligation de neutraliser l'acidité cellulaire.

Le broyage ne nécessitant pas l'addition de sable, la masse de broyat et par conséquent le volume d'acétone nécessaire à l'épuisement se trouvent réduits. L'atmosphère d'azote, les basses températures et l'obscurité qui président aux opérations sont peu propices à l'oxydation des pigments. Par ailleurs, les chromatographies d'extraits non saponifiés ainsi préparés en l'absence d'eau n'ont fait apparaître que des quantités très réduites de phéophytines.

Les résultats obtenus par cette méthode, dans laquelle le maintien de l'intégrité des pigments fait l'objet d'un soin particulier, montrent que les séquences chromatographiques relatives aux cultures réalisées à 30°C, sous une lumière de 6 000 lx émise par des lampes à incandescence, ne diffèrent pas qualitativement de celles qui concernent les récoltes dans la nature. Les pigments chlorophylliens sont représentés pour 70 % environ par de la chlorophylle *a* et pour 30 % approximativement par de la chlorophylle *b*. Les caroténoïdes sont constitués pour l'essentiel par du β-carotène (65 % environ) et de la lutéine (25 à 30 %), accompagnés de faibles quantités d'époxylutéine, de violaxanthine et de néoxanthine. Des traces de flavoxanthine, éluées comme la violaxanthine par l'éther de pétrole contenant 7 % d'acétone (en volume) sont parfois présentes. De plus, une fraction très faiblement représentée, sortant de la colonne avec les premiers millilitres d'éther de pétrole à 3 % d'acétone, présente un spectre d'absorption variable, avec un maximum entre 442 et 448 mμ et deux maximums, souvent remplacés par des inflexions, vers 471 et 425 mμ : il s'agit probablement d'un mélange, contenant peut-être de la cryptoxanthine ([7]). L'absence d'α-carotène dans la fraction à spectre de β-carotène (maximums à 476 et 449 mμ, inflexion à 428 mμ) que l'éther de pétrole pur élue de la cellulose, a été vérifiée par chromatographie sur hydroxyde de calcium, en utilisant comme solvant de développement et d'élution l'éther de pétrole additionné de 0,5 % d'acétone, mélange dont l'efficacité pour séparer les deux isomères avait été préalablement éprouvée.

Par contre, les teneurs sont plus élevées dans les frondes cultivées à 30°C sous 6 000 lx (où elles atteignent pour les caroténoïdes 800 à 900 μg par gramme de matière lyophilisée) que dans les récoltes (où les caroténoïdes ne dépassent pas au total la concentration de 400 à 450 μg/g). Dans les frondes incolores obtenues par germination des turions à 30°C mais à l'obscurité, les teneurs sont de l'ordre de 80 à 90 μg/g pour les caroténoïdes et de 100 à 150 μg/g (contre 6 à 7 mg/g dans les récoltes) pour la chlorophylle totale.

L'apparition de teneurs normales en caroténoïdes qui se produit, concurremment avec celle des chlorophylles, lorsque ces frondes incolores sont placées en lumière blanche, bleue ou rouge, n'a pas lieu en lumière verte. Des expériences tendant à préciser les modalités de ce phénomène sont actuellement en cours.

(*) Séance du 12 juillet 1965.
(1) S. H. Hutner, *in* W. E. Loomis, *Growth and differentiation in plants*, The Iowa State College Press, Ames, Iowa, U. S. A., 1953, p. 417-446.
(2) E. Landolt, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, 67, 1957, p. 271-410.
(3) J. Guern, *Ann. Sc. Nat.*, 6, 1965, p. 1-156.
(4) G. Mac Kinney, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 315-322.
(5) M. E. Laborie, *Ann. Physiol. vég.*, 5, 1963, p. 89-113.
(6) J. Duranton, J. M. Galmiche et E. Roux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 992.
(7) C. Costes, *Ann Agron.*, Sup. 1, 1958, p. 35-48.
(8) J. Billot, *Physiol. vég.*, 2, 1964, p. 195-208.

(*Laboratoire de Physiologie Végétale de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles remarques sur les facteurs de la rhizogenèse dans les boutures de plantules étiolées de Tomate* (Lycopersicum esculentum *Miller*). Note (*) de M. **Albert Guillot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude des corrélations statistiques entre certains caractères biométriques et la rhizogenèse montre que certains facteurs impliqués dans le processus de la néoformation des racines sont acquis très tôt par l'hypocotyle, vraisemblablement au cours de la maturation de la graine.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les variations individuelles de l'activité rhizogène des boutures de plantules étiolées de Tomate sont liées à celles du poids initial de matière fraîche de ces mêmes boutures; celui-ci est essentiellement la somme de deux éléments : poids des cotylédons et poids de l'hypocotyle; après avoir brièvement discuté du rôle possible des cotylédons à ce point de vue, nous supposions, pour conclure, que ces variations pourraient être liées principalement à celles du diamètre des hypocotyles des plantules bouturées.

Nous avons donc tenté de vérifier cette hypothèse en utilisant le matériel et les techniques déjà décrits ([1]). Le diamètre de l'hypocotyle de chaque bouture a été mesuré au moment de la mise en expérience à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique (1 mm = 90 divisions micrométriques); cette mesure est effectuée à 1 mm environ au-dessus de la section pratiquée à 35 mm du « crochet » lors du prélèvement de la bouture.

Une corrélation ([2]) hautement significative entre le diamètre des hypocotyles et l'activité rhizogène des boutures munies de leurs cotylédons a pu ainsi être mise en évidence (tableau I) : les boutures dont les hypocotyles sont plus minces forment, en moyenne, moins de racines que celles dont les hypocotyles sont plus épais.

Tableau I.

Variations du nombre moyen de racines formées par des boutures de plantules étiolées de Tomate en fonction du diamètre de leur hypocotyle.

Expérience.	Présence des cotylédons.	Diamètre moyen de l'hypocotyle (exprimé en unités micrométriques).					Valeur du rapport de corrélation η^2.
		≤ 55.	56-58.	59-61.	62-64.	≥ 65.	
A.......	+	9,31	11,35	12,50	13,00	13,42	0,190 (*)
	—	7,03	7,13	9,00	9,05	8,75	0,109 (**)
B.......	—	6,71	9,14	9,92	11,25	10,60	0,196 (*)
C.......	—	8,50	9,89	9,62	11,96	11,10	0,150 (*)

Les résultats A, B, C ont été obtenus au cours de trois expériences différentes portant respectivement sur 200, 100 et 100 individus.

(*) Valeur hautement significative (P 0,01).

(**) Valeur significative (P 0,05).

Cependant, cette corrélation pourrait ne résulter que d'une action indirecte des facteurs cotylédonaires; en effet, les poids de matière fraîche des hypocotyles et des cotylédons des boutures, déterminés au moment de la préparation de celles-ci, sont statistiquement liés (rapport de corrélation $\eta^2 = 0{,}340$, valeur hautement significative); les boutures étant toutes préparées de la même longueur, le diamètre des hypocotyles est donc également statistiquement lié au poids initial de matière fraîche des cotylédons. C'est pourquoi une expérience identique a été effectuée avec des boutures dont les cotylédons ont été excisés (section au niveau du nœud cotylédonaire) lors de la préparation de celles-ci. La même corrélation entre diamètre des hypocotyles et activité rhizogène des boutures a pu alors être observée.

Il semble donc bien que les potentialités rhizogènes soient déjà inscrites, au moins partiellement, dans les tissus de l'hypocotyle au moment du bouturage.

Pour tenter de déterminer la période au cours de laquelle l'hypocotyle acquiert le facteur responsable des variations individuelles de l'activité rhizogène des boutures, nous avons éprouvé l'hypothèse suivante : existence d'une corrélation entre poids des graines déterminé avant imbibition et activité rhizogène des boutures prélevées sur des plantules issues de graines de poids différents. Nous avons effectivement observé que, en moyenne, plus est importante la masse de la graine, plus est grand le nombre des racines formées par la bouture prélevée sur la plantule issue de cette graine (tableau II).

TABLEAU II.

Relations entre poids des graines, diamètres des hypocotyles et rhizogenèse.

	Poids p des graines (exprimé en mg).				Valeur du rapport de corrélation η^2.
	$p<2,3$.	$2,3<p<2,7$.	$2,7<p<3,1$.	$p>3,1$.	
Nombre moyen de racines par bouture (1)	8,93	10,30	12,03	13,55	0,315 (*)
Diamètre moyen de l'hypocotyle de l'embryon de graines du même lot (2)	42,7	44,2	46,5	48,8	0,660 (*)
Diamètre moyen de l'hypocotyle d'une plantule âgée de 8 jours (2). Région subcotylédonaire	51,5	52,3	55,2	57,6	0,338 (*)
Diamètre moyen de l'hypocotyle d'une plantule âgée de 8 jours (2). A 35 mm du « crochet »	60,4	62,8	65,1	67,7	0,371 (*)

(1) Résultats obtenus à l'aide de 120 individus (30 par catégorie).
(2) Résultats obtenus à l'aide de 50 individus.
(*) Valeur hautement significative.

Or une notable part de la masse de la graine est constituée par les cotylédons. On peut donc supposer que les potentialités rhizogènes inscrites dans chaque hypocotyle au moment du bouturage effectué lorsque les plantules sont âgées de 8 jours, l'ont été sous l'action des facteurs cotylédonaires délivrés à l'hypocotyle pendant la germination, de plus gros cotylédons permettant une plus forte croissance en diamètre de l'hypocotyle.

Pour vérifier ce dernier point, nous avons mesuré les diamètres d'hypocotyles prélevés dans des graines réparties en quatre catégories selon leur poids d'une part, d'hypocotyles de plantules âgées de 8 jours, issues de graines appartenant à ces diverses catégories, d'autre part; pour ces derniers, les mesures ont été effectuées dans la région subcotylédonaire (« crochet ») qui correspond morphologiquement à l'hypocotyle de l'embryon, et en outre, à 35 mm du « crochet », région qui correspond à l'emplacement de la section pratiquée lors des opérations de bouturage.

Nous avons constaté que toutes ces valeurs sont liées au poids de la graine (tableau II).

Il résulte de toutes ces remarques, et c'est ce qui apparaît à l'examen du tableau II, que les potentialités rhizogènes d'une bouture sont, en moyenne, d'autant plus élevées que le diamètre de l'hypocotyle de l'embryon ayant donné naissance à la plantule bouturée est plus grand. Autrement dit, la corrélation observée dans les boutures entre diamètre des hypocotyles et rhizogenèse résulte de facteurs déjà établis dans l'embryon.

TABLEAU III.

Effet de l'excision des cotylédons sur la croissance en diamètre des hypocotyles de plantules étiolées de Tomate.

Age des plantules au moment de l'excision des cotylédons.	Diamètre moyen de l'hypocotyle mesuré à l'âge de 8 jours (exprimé en unités micrométriques).
4 jours	60,7
6 »	60,7
8 »	59,8

Les moyennes indiquées sont établies à partir de 30 individus chacune.

La croissance en diamètre de l'hypocotyle au cours de la germination est d'ailleurs largement indépendante des facteurs cotylédonaires délivrés à cet organe pendant cette période : en effet, les hypocotyles de plantules dont les cotylédons sont excisés au 4e jour de la germination, ont, en moyenne, au 8e jour, le même diamètre que ceux de plantules ayant conservé leurs cotylédons (tableau III). La corrélation entre la rhizogenèse et le diamètre des hypocotyles des boutures est donc indépendante des facteurs délivrés par les cotylédons aux hypocotyles pendant la germination, les réserves cotylédonaires n'intervenant que pour révéler les poten-

tialités rhizogènes des hypocotyles. On peut rapprocher ce résultat de ceux d'Oexemann (3); cet auteur, en effet, a observé chez diverses espèces, en particulier la Tomate, que la croissance et le développement d'une plante sont largement dépendants de la masse de la graine qui lui a donné naissance, mais ses observations n'avaient pas porté sur les phénomènes de rhizogenèse.

De tout ce qui précède, on peut, semble-t-il, conclure que certains facteurs impliqués dans le processus de la rhizogenèse induite par le bouturage sont acquis très tôt par l'hypocotyle, vraisemblablement au cours de la maturation de la graine.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) A. GUILLOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3179.

(2) A. VESSEREAU, *Méthodes statistiques en biologie et en agronomie*, Baillère, Paris, 1960, 538 pages.

(3) S. W. OEXEMANN, *Amer. J. Bot.*, 29, 1942, p. 72.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence par marquage au ^{14}C d'une pénétration sélective de saccharose dans les filets staminaux des Graminées, au cours de l'anthèse.* Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'utilisation de saccharose marqué au ^{14}C nous a permis d'établir qu'au moment de l'anthèse chez les Graminées il se produit un afflux sélectif de ce sucre vers les filets staminaux où il est hydrolysé.

Les filets staminaux des Graminées, au cours de l'élongation rapide qu'ils subissent pendant l'anthèse, sont le siège de modifications du taux des glucides solubles. Nous avons montré (1) que, dans des filets de Maïs prélevés un ou deux jours avant l'anthèse (filets jeunes), le seul sucre présent en quantité importante est le saccharose. Lorsque les filets s'allongent, du glucose et du fructose apparaissent en quantité croissante, tandis que le taux de saccharose diminue (tableau I).

Tableau I.

Teneur en sucres, exprimée en microgrammes pour 1 000 *filets.*

	Saccharose.	Glucose.	Fructose.
Filets jeunes	1 400	101	163
Filets allongés	614	1 705	1 970

Cette diminution du saccharose (de 786 μg dans l'expérience précédente) ne peut expliquer l'augmentation considérable des hexoses (3 411 μg).

Nous nous sommes demandé si cette augmentation était due à l'hydrolyse de glucides de masse moléculaire élevée ou à un afflux de sucres se produisant lors de l'anthèse.

Technique et matériel. — Pour cela nous avons utilisé du saccharose marqué au ^{14}C, d'activité spécifique 88 mCi/mM et de pureté radiochimique 98,2. Le saccharose est introduit dans les plantes sous forme de solution aqueuse d'activité égale à 2,5 ou 5 μCi, soit par injection dans la tige à quelques centimètres au-dessous de la base de la panicule, soit par trempage de la tige sectionnée dans la solution.

Le traitement est effectué de 1 à 3 h avant l'anthèse sur différentes espèces : *Zea Mays* L., *Alopecurus agrestis* L., *Dactylis glomerata* L., *Festuca arundinacea* Schreb., *Lolium italicum* A. Br. Au moment de la floraison, les filets sont isolés des fleurs et fixés dans l'alcool. La radioactivité est mesurée avec un compteur *Tracerlab* à circulation d'hélium et bas bruit de fond, pourvu d'une fenêtre ultra-mince d'épaisseur inférieure à 125 μg/cm². Le rendement pour le ^{14}C est de 35 %. Chaque comptage est effectué pendant 10 mn.

Résultats. — Le tableau II va nous permettre de comparer la radioactivité dans les filets prélevés avant et pendant l'anthèse. Pour chaque espèce on récolte 30 filets jeunes (stade I), 30 filets en cours (stade II) et 30 filets en fin d'allongement (stade III). Pour obtenir des lots comparables, ces filets sont choisis sur les mêmes épillets ou sur des épillets immédiatement voisins.

TABLEAU II.

Radioactivité exprimée en nombre de coups par 10 mn, dans les filets staminaux prélevés, avant (stade I), en début (stade II) et en fin d'allongement (stade III).

Espèces étudiées.	I.	II.	III.	Traitements.
Festuca arundinacea Schreb..	8 133	22 474 (× 2,8)	34 403 (× 4,2)	injection 2,5 μCi
Lolium italicum A. Br........	981	–	7 177 (× 7,3)	Trempage 5 μCi/ml
Zea Mays L................	2 663	8 560 (× 3,2)	5 398 (×2)	injection 5 μCi
Alopecurus agrestis L.......	1 671	7 135 (× 4,3)	4 280 (× 2,6)	Trempage 5 μCi/ml
Dactylis glomerata L.	1 788	9 114 (× 5,1)	5 516 (×3,1)	injection 2,5 μCi

Les nombres entre parenthèses indiquent l'augmentation de la radioactivité des filets aux stades II et III, par rapport à celle des filets prélevés au stade I.

On remarque chez toutes les espèces, une augmentation importante de la radioactivité dès le début de l'allongement. L'examen des résultats nous indique cependant des différences spécifiques. Chez la Fétuque et l'Ivraie, l'augmentation de la radioactivité se poursuit pendant tout l'allongement. Chez le Vulpin, le Dactyle et le Maïs, l'augmentation brusque observée en début d'élongation est suivie d'une nette diminution de la radioactivité dans les filets complètement allongés. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la consommation de sucres due aux oxydations cellulaires toujours intenses dans les filets en cours d'élongation ([1]).

Chez les deux premières espèces citées, l'allongement est très rapide (5 mn environ) et les filets se desséchant rapidement, la respiration est limitée à quelques minutes. Chez les autres espèces l'allongement est plus lent (30 mn environ) et les filets restent plus longtemps vivants. La respiration se poursuit donc pendant un temps plus long et l'alimentation en sucres étant limitée par la rupture plus ou moins précoce des trachéides ([2]), une quantité élevée de ces sucres doit être utilisée dans les oxydations respiratoires. D'ailleurs si l'on évite la dessiccation des filets en cours d'allongement (chez le Vulpin par exemple) en les plaçant en présence d'un peu d'eau, on observe qu'en 1 h 30 mn la radioactivité est réduite au tiers de sa valeur initiale. Dans ces conditions si on les place

dans une petite enceinte close renfermant un morceau de papier imbibé de potasse, on note, à la fin de l'expérience que la potasse a fixé du $^{14}CO_2$.

L'augmentation de la radioactivité dans les filets est bien supérieure à celle qui correspondrait à l'aspiration d'eau et de substances dissoutes accompagnant l'allongement du filet; en effet, tandis que la radioactivité est multipliée par 3 ou 7 au cours de l'élongation, le poids frais du filet ne fait que doubler au maximum (chez le Maïs et le Vulpin par exemple). D'ailleurs, dans les mêmes conditions expérimentales, si l'on met la plante en présence de phosphate disodique marqué au ^{32}P et de sulfate disodique marqué au ^{35}S, on observe, au cours de l'élongation du filet, un accroissement de radioactivité beaucoup plus faible qu'avec le saccharose marqué (tableau III).

TABLEAU III.

Radioactivité, exprimée en nombres de coups par 10 mn, *dans les filets staminaux prélevés avant (I), pendant (II bis) et en fin d'allongement (III).*

Traitements par trempage dans une solution d'activité égale à 10 µCi/ml.	I.	II *bis*	III.	Augmentation de la radioactivité du stade I à III.
Saccharose ^{14}C	3 045	17 075	16 767	× 5,5
Phosphate disodique ^{32}P	3 668	5 541	6 081	× 1,7
Sulfate disodique ^{32}S	2 823	4 728	4 635	× 1,6

Ces résultats suggèrent qu'au moment de l'anthèse se produit un afflux sélectif de sucre vers les filets. Le même phénomène se manifeste au niveau des lodicules qui s'hypertrophient au moment de la floraison en provoquant l'écartement des glumelles. Par contre, la radioactivité dans les glumelles et les anthères est relativement faible et ne subit pas de modifications notables au moment de la floraison (tableau IV).

TABLEAU IV.

Radioactivité, exprimée en nombre de coups par 10 mn, *dans divers organes de fleurs jeunes et de fleurs épanouies.*

	Fleurs jeunes.	Fleurs épanouies.
20 lodicules	3 888	40 800
3 anthères	3 773	4 355
8 glumelles	25 305	27 732

Nous avons alors cherché à savoir sous quelle forme les sucres pénètrent dans les filets. Pour cela nous avons essayé de déterminer la radioactivité des différents sucres, d'une part des filets et, d'autre part, du rachis de l'épi, après séparation par chromatographie sur papier. Les sucres sont extraits trois fois par l'alcool à 70° bouillant. Dans le cas du rachis, après l'extraction alcoolique, les pigments sont éliminés par passage sur du charbon végétal désactivé par l'acide stéarique ([3]). Le charbon est ensuite rincé à l'eau chaude, ce qui permet une récupération totale des sucres.

Après chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans le solvant butanol 4-acétone 5-eau 1, l'emplacement des sucres est repéré par pulvérisation de chlorhydrate de *p*-anisidine dans le butanol, suivie d'un chauffage à 105° pendant 10 mn. Les taches sont alors découpées et leur radioactivité mesurée. Le tableau V nous montre les résultats obtenus.

TABLEAU V.

Radioactivité, exprimée en nombre de coups en 10 mn, *des différents sucres après séparation chromatographique.*

	Saccharose.	Glucose.	Fructose.	% de saccharose.
10 filets jeunes	376	65	58	75,4
10 filets en cours d'allongement	308	507	632	21,3
Rachis de la panicule	9 545	336	428	92,5

Dans les filets jeunes, 75,4 % de la radioactivité est imputable au saccharose. Au contraire, dans les filets en cours d'allongement, la radioactivité du saccharose est réduite à 21,3 % de celle des sucres totaux. Une analyse des sucres du rachis prélevé à proximité des fleurs, nous montre que le saccharose est le seul sucre marqué très abondant et qu'il doit constituer la forme de transport des sucres vers les filets où il est hydrolysé au moment de l'anthèse.

Conclusion. — Au cours de l'anthèse des Graminées, se produit un afflux sélectif de saccharose vers les filets staminaux, où ce sucre est rapidement hydrolysé.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) J. SCHAEVERBEKE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4118.
(2) A. DE CUGNAC et F. OBATON, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 87.
(3) A. KOVOOR, *Thèse*, Paris (sous presse).

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

ZOOLOGIE. — *Sur la présence d'un organe photorécepteur dans le cerveau de* Nereis pelagica *L.* (*Annélide polychète*). Note (*) de Mme **Nicole Dhainaut-Courtois**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude ultrastructurale de cerveaux de *Nereis pelagica* L. révèle l'existence d'un organe photorécepteur présentant quelques analogies de structure avec ceux des Cœlentérés, Échinodermes, Chætognathes et Procordés

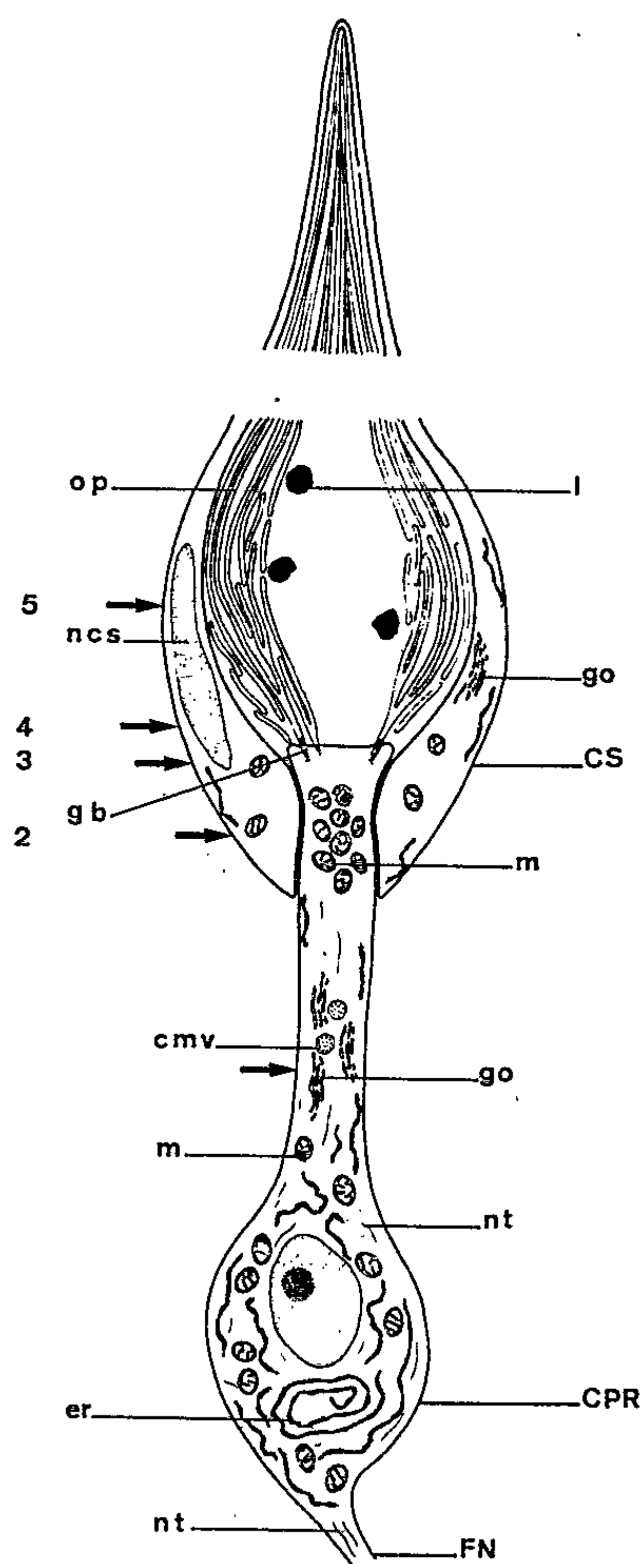


Fig. 1. — Schéma de l'ensemble photorécepteur : cellule photoréceptrice, organites ciliaires et cellule de soutien. 1, 2, 3, 4, 5, niveaux de coupes ultrafines envisagés.

[Eakin ([1]), ([2])]. Les formations ciliaires coexistent avec des cellules facilement décelables en microscopie optique grâce à la présence dans le corps cellulaire de gouttelettes présentant une affinité pour la fuchsine d'Altmann, le noir Soudan et le tétroxyde d'osmium. Ces cellules de soutien, de structure ampullaire, correspondent au type *d* de Schaefer ([3]) et se localisent dans

le noyau 19 [Holmgren ([4])]. Il semble que leur nombre augmente avec l'âge de l'animal; au moment de la maturité sexuelle, il en existe dans l'épiderme sus-jacent dont la cuticule est toujours très amincie (*pl.* II, *fig.* 3).

Matériel et techniques. — Le matériel a été récolté à Wimereux et trié au Laboratoire maritime.

Les prostomiums, après double fixation au glutaraldéhyde et au tétroxyde d'osmium, ont été inclus dans l'épon. Les coupes ultrafines réalisées sur Porter-Blum MT 1 ont été colorées par le citrate de plomb [Reynolds ([5])] et examinées au microscope électronique Siemens-Elmiskop 1. Des coupes semi-fines observées au microscope photonique à contraste de phase ont permis de localiser avec certitude l'emplacement de l'organe (*pl.* II, *fig.* 3 et 4).

Résultats. — La cellule photoréceptrice a pu être particulièrement bien étudiée chez des *Heteronereis* mâles. Sa structure est très voisine de celle de la cellule photoréceptrice de l'œil des Chætognathe. Le péricaryon est plus ou moins ovoïde (*fig.* 1). De la base part une fibre nerveuse qui entre très vraisemblablement dans le nerf épidermique XVI [Holmgren ([4])].

Dans le cytoplasme, l'ergastoplasme est surtout localisé à la base de la cellule où il adopte une allure concentrique; les mitochondries, disséminées dans le corps cellulaire, sont plus nombreuses dans la région apicale, proche du cône d'émergence de la fibre sensorielle photoréceptrice. Cette dernière comporte des neurotubules et des corps multivésiculaires. Sa partie proximale présente plusieurs corps de Golgi (*pl.* III, *fig.* 5) tandis que son extrémité renflée, très riche en mitochondries, pénètre dans une invagination de la cellule de soutien (*pl.* III, *fig.* 6; *pl.* IV, *fig* 7 et 8). Des desmosomes existent au niveau de la surface de contact entre cellule

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupes transversales d'ensembles photorécepteurs pratiquées dans les zones 3, 4, 5. Les formations (L) denses aux électrons correspondent aux gouttelettes osmiophiles visibles en microscopie optique dans les cellules du noyau 19 (G × 8 000).

Planche II.

Fig. 2. — Ensemble photorécepteur coupé transversalement en 3 (*fig.* 1). Les flèches indiquent les zones de ramification des organites ciliaires. Cet ensemble est voisin d'une cellule neurosécrétrice (CN) (G × 19 000).

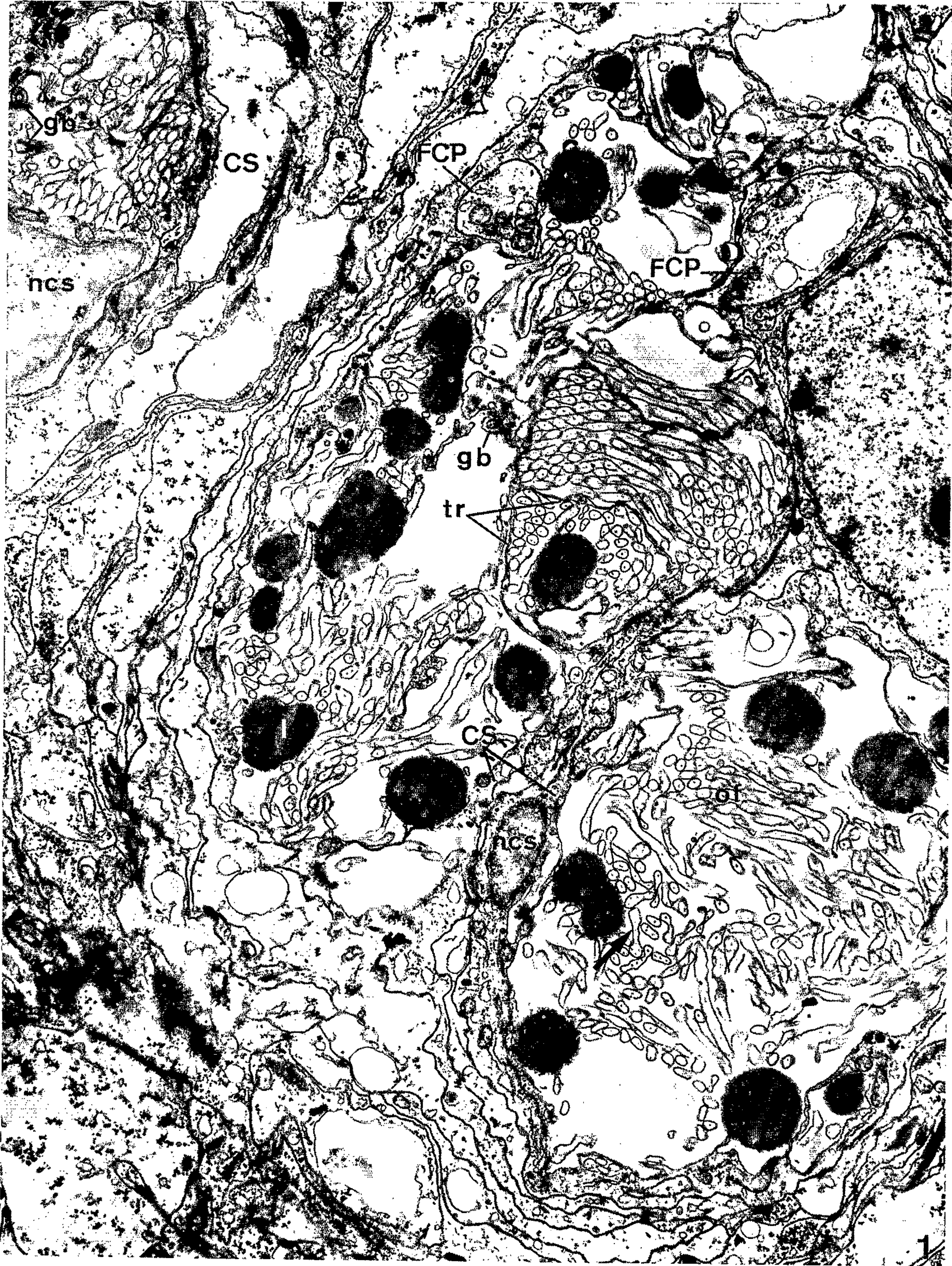
Fig. 3. — Localisation de l'organe photorécepteur sur coupe semi-fine photographiée en contraste de phase : noyau 19 (noy. 19) et noyau épidermique (←), zone d'amincissement de la cuticule (+).

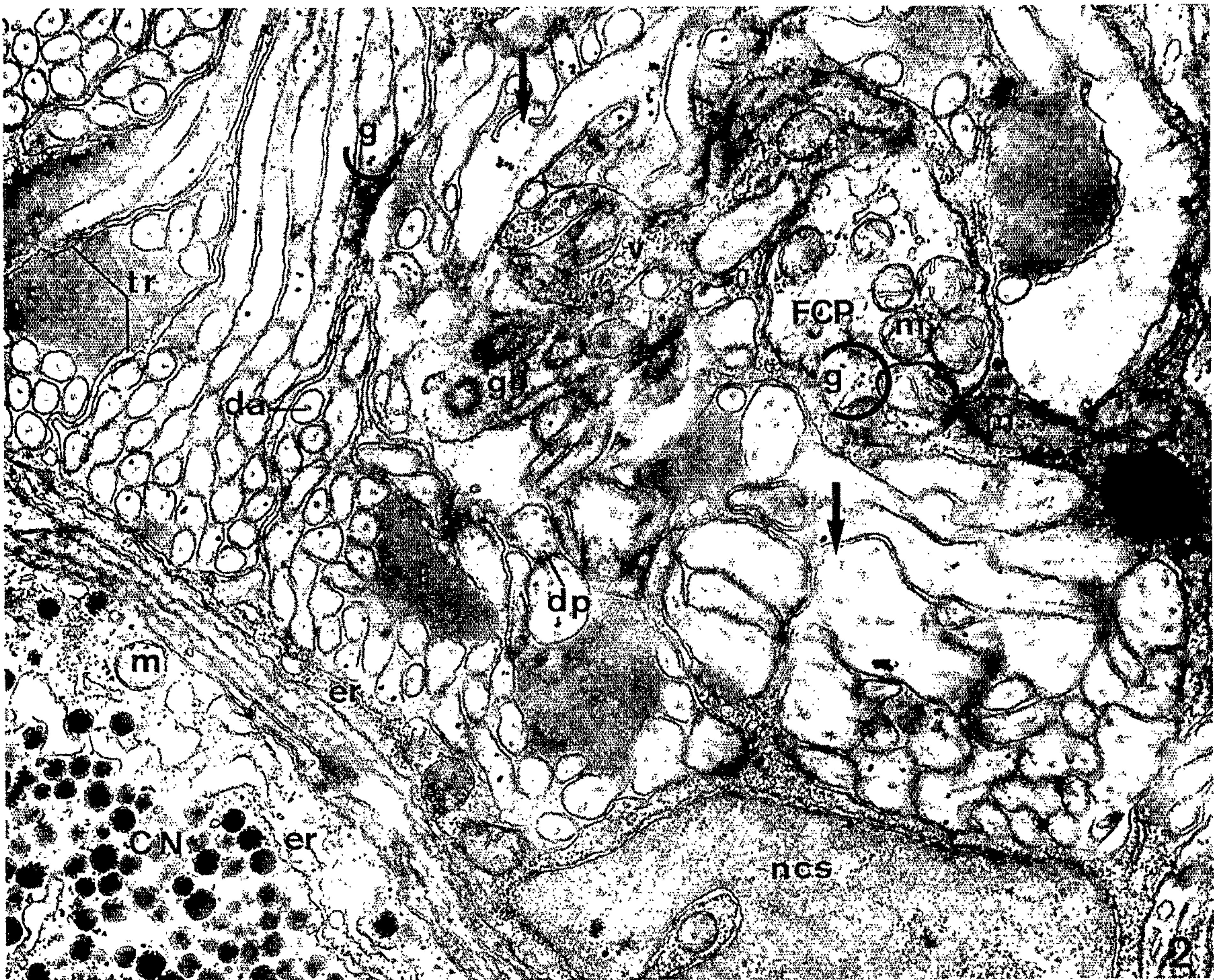
Fig. 4. — Nerf épidermique XVI en coupe semi-fine photographiée en contraste de phase.

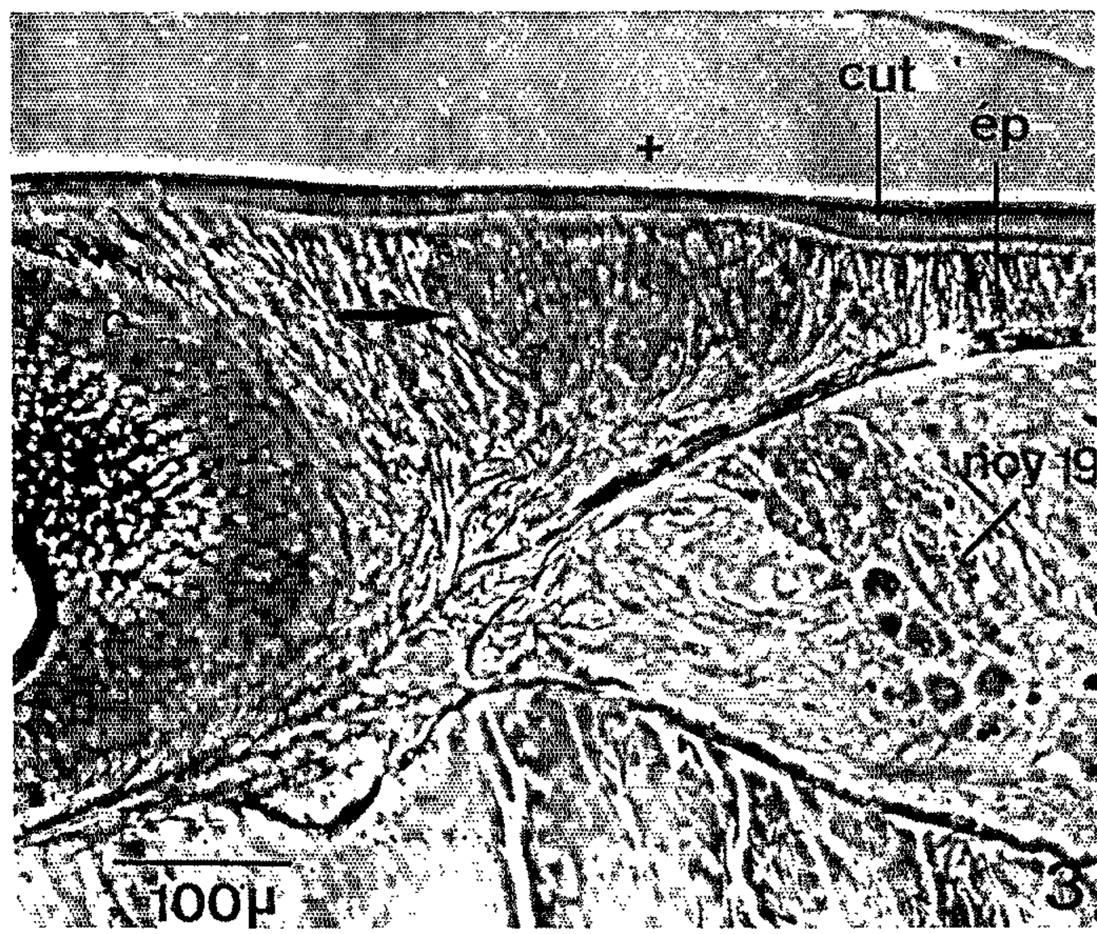
Planche III.

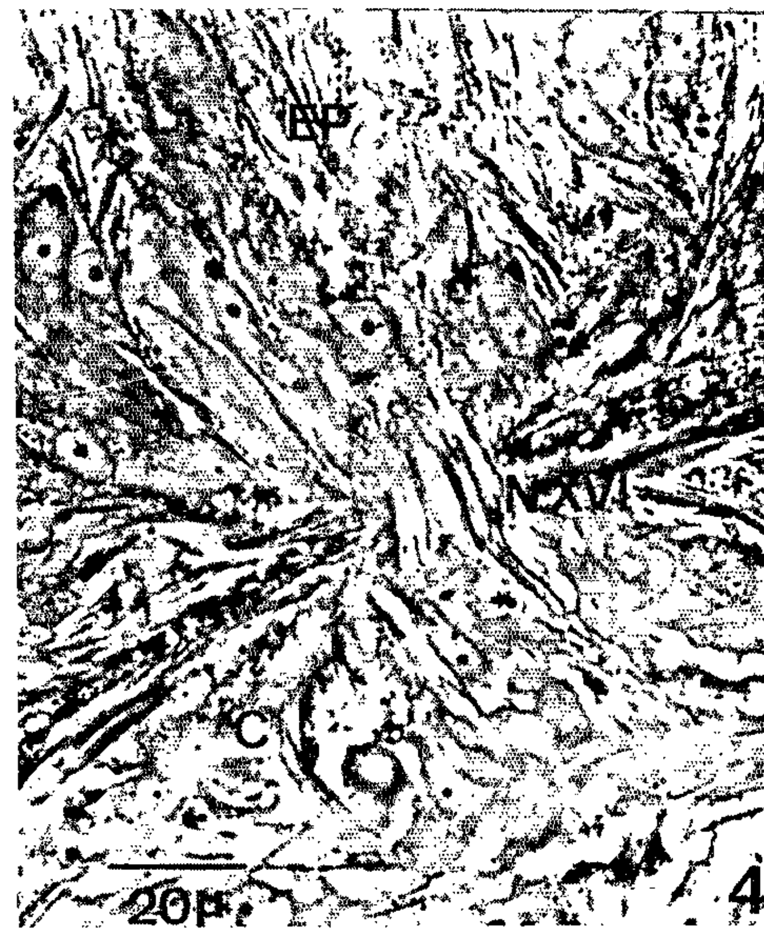
Fig. 5. — Partie proximale de la fibre d'une cellule photoréceptrice (FCP) voisine d'une cellule de soutien (CS) (G × 21 500).

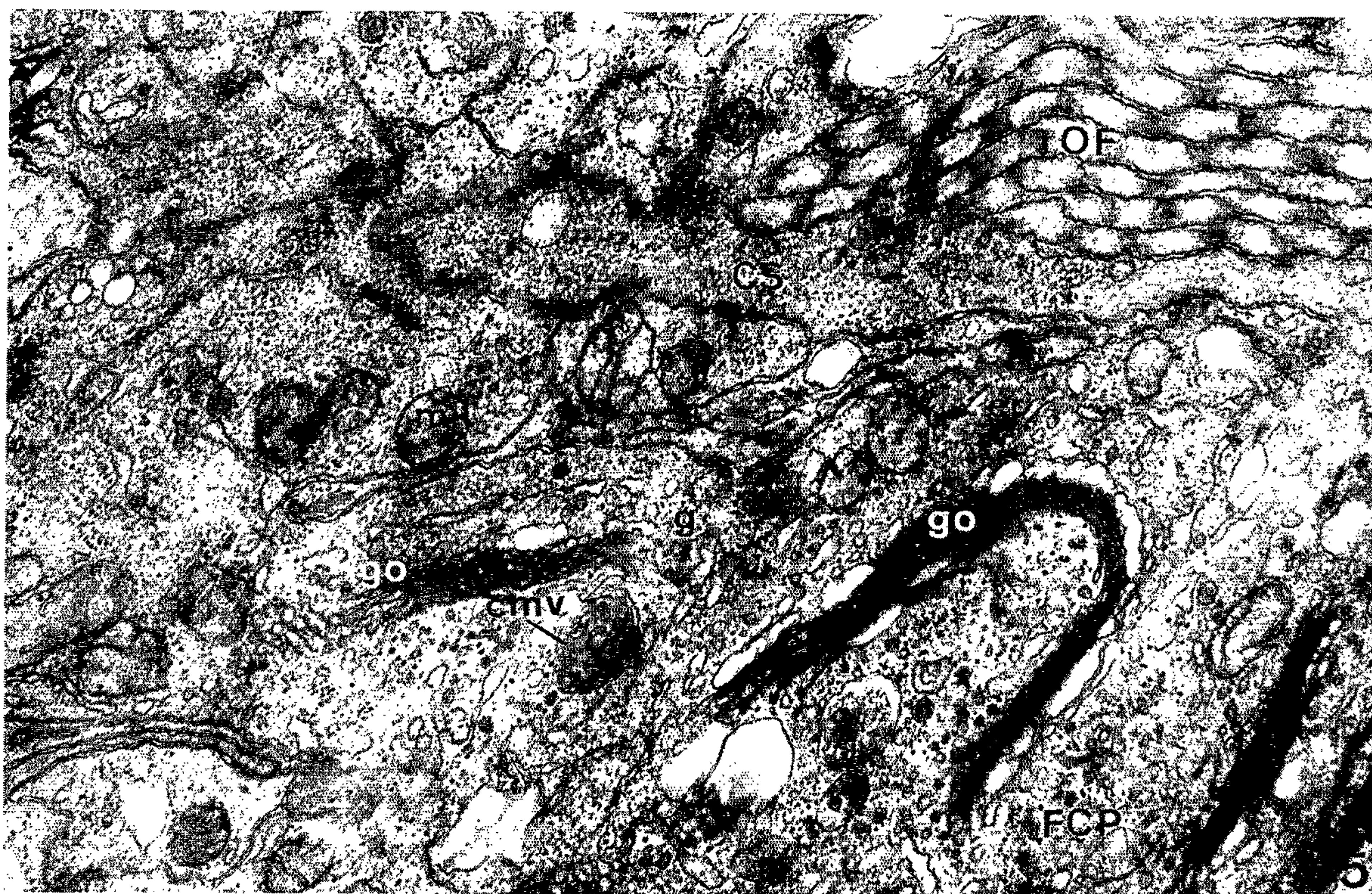
Fig. 6. — Ensemble photorécepteur coupé transversalement en 2 (*fig.* 1). Remarquer dans la cellule de soutien, l'ergastoplasme et l'appareil de Golgi (G × 21 500).

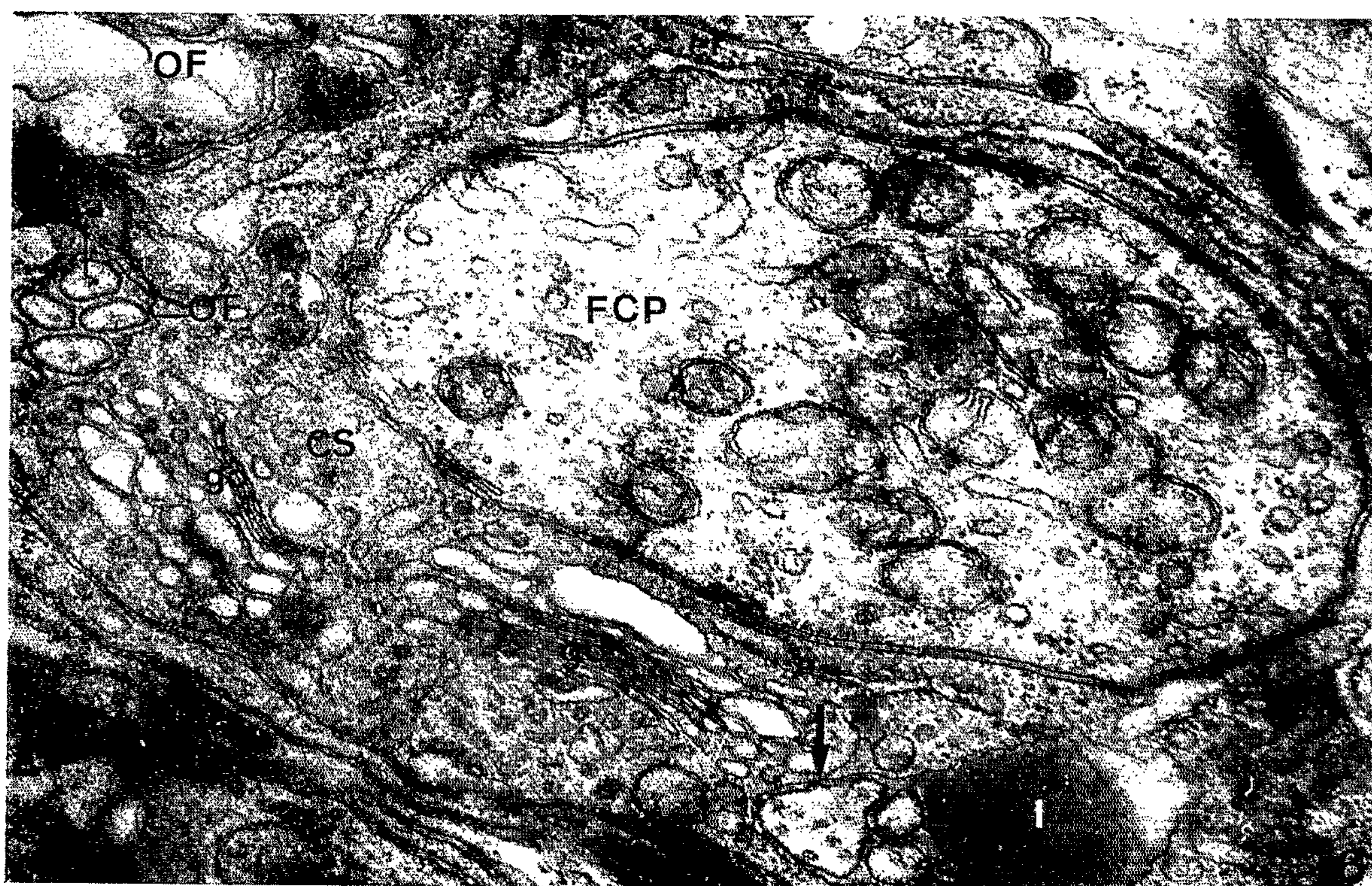

gb
CS
ncs
FCP
FCP
gb
tr
CS
ncs
1

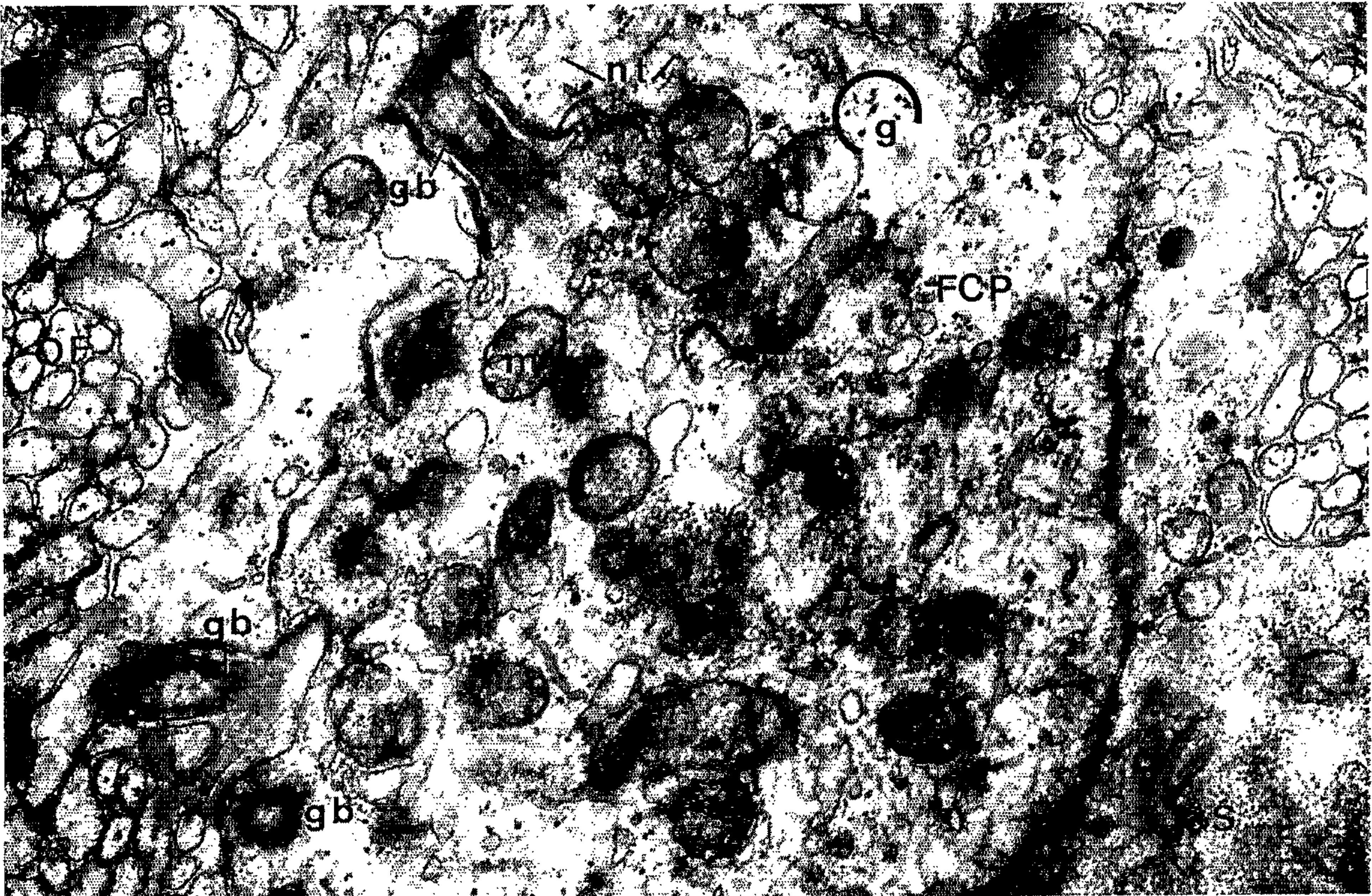

g
tr
da
gy
v
FCP
m
g
dp
m
er
CN
er
ncs
2


cut
+
ep
noy g
100μ
3


Ep
AV
C
20μ
4


OF
CS
go
go
cmv
g
FCP
5


OF
OF
FCP
CS
g


nt
g
gb
FCP
m
gb
gb
s

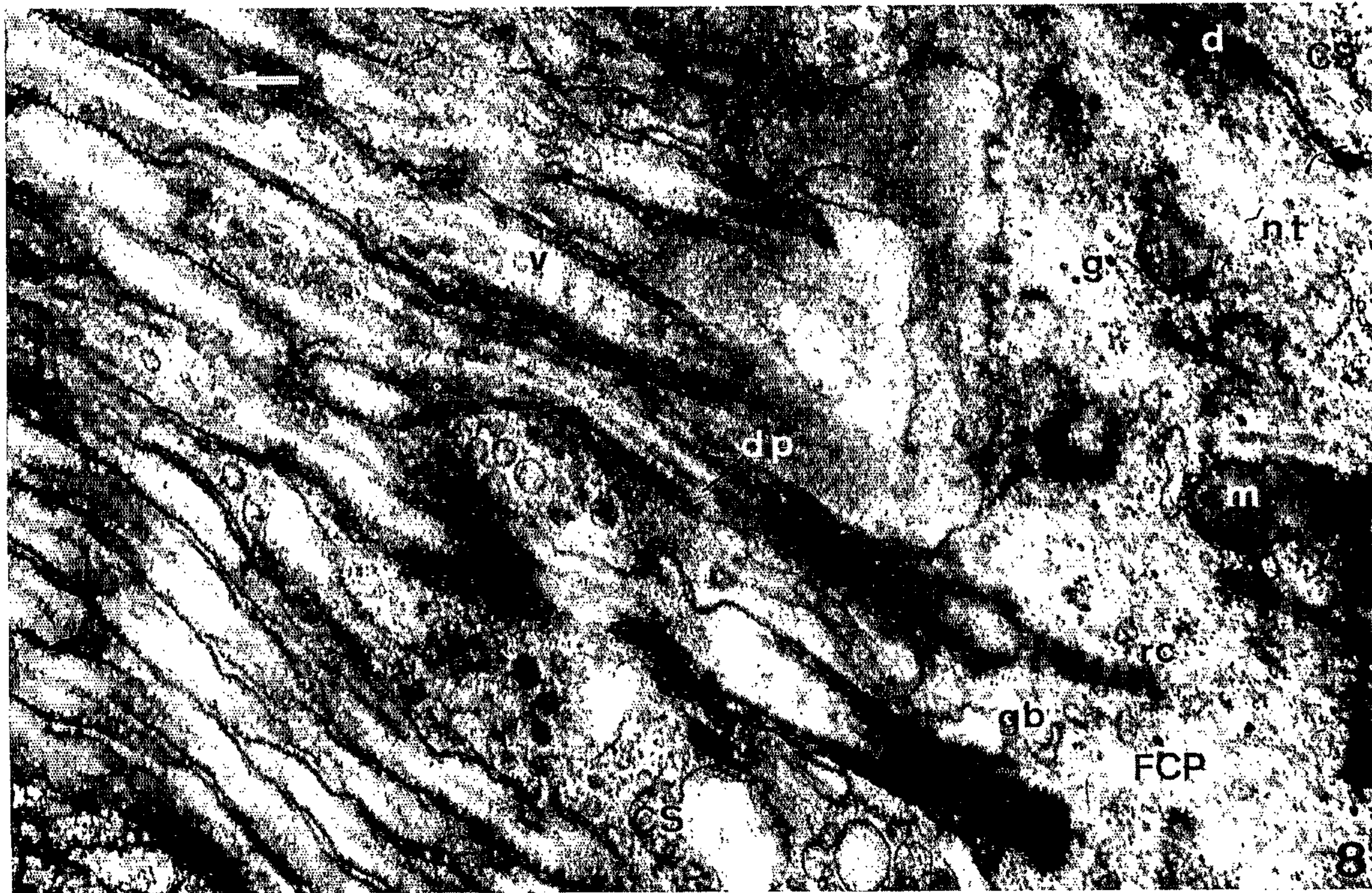

d
CS
nt
v
g
dp
m
rc
gb
FCP
CS
8

Planche IV.

Fig. 7. — Ensemble photorécepteur vu en coupe légèrement oblique en 3 (*fig.* 1) (G × 25 500).
Fig. 8. — Coupe longitudinale d'organites ciliaires pratiquée dans la zone 3 (*fig.* 1) (→) : ramification de l'un de ces organites (G × 25 500).

Table des abréviations (*fig.* 1, *pl.* I, II, III et IV).

C, cerveau; *cmv*, corps multivésiculaire; *CN*, cellule neurosécrétrice; *CS*, cellule de soutien; *cut*, cuticule; *d*, desmosome; *da*, doublet axial; *dp*, doublet périphérique; *er*, ergastoplasme; *EP*, épiderme; *FCP*, fibre de la cellule photoréceptrice; *FN*, fibre nerveuse; *g*, grain dense aux électrons; *gb*, grain basal; *go*, Golgi; *L*, sécrétion lipidique ou lipoprotéique; *m*, mitochondrie; *N XVI*, nerf XVI; *ncs*, noyau de la cellule de soutien; *Noy.* 19, noyau 19; *nt*, neurotubule; *o*, œil; *OF*, organite ciliaire fils; *OP*, organe photorécepteur; *rc*, racine ciliaire; *tr*, travée cytoplasmique formée par la cellule de soutien; *v*, vésicule.

sensorielle et cellule de soutien. Dans le bulbe terminal de la cellule photoréceptrice, des corps basaux, représentés vraisemblablement par un seul centriole axial, donnent naissance à des organites à structure ciliaire, comportant neuf doublets périphériques (*pl.* IV, *fig.* 8). Ces organistes ont environ 3 000 Å de diamètre. Ils se divisent très rapidement en deux troncs qui se ramifient à leur tour. Ces organites fils sont assez polymorphes (*pl.* I, *fig.* 1 ; *pl.* II, *fig.* 2). Souvent aplatis, ils présentent une disposition variable des doublets dont le nombre est finalement de plus en plus restreint. Seuls les derniers ont une structure bien définie. De section arrondie, d'un diamètre voisin de 1500 Å, ils possèdent un doublet axial (*pl.* II, *fig.* 1 ; *pl.* III, *fig.* 5). Il semble qu'un organite ciliaire à neuf doublets périphériques puisse, de cette manière, donner naissance à neuf organites fils à un doublet central. A notre connaissance, ce fait n'a pas encore été mentionné dans d'autres organes photorécepteurs. Les derniers organites ciliaires fils sont très longs; quoique leur trajet soit légèrement sinueux, nous avons pu les suivre sur une longueur d'environ 10 μ. Dans l'épiderme, leur direction est primitivement parallèle au sens de propagation de la lumière comme c'est le cas pour les cônes et les bâtonnets des Vertébrés et l'appareil photorécepteur des Chætognathes. Ces organites peuvent bourgeonner de courtes expansions latérales en forme de massue et leur terminaison est vraisemblablement dépourvue de doublet axial. Ils contiennent des vésicules et des grains très denses aux électrons. Ces grains existent également dans la cellule photoréceptrice, surtout au niveau du bulbe terminal de la fibre sensorielle.

La cellule de soutien est très allongée. Elle coiffe la partie terminale de la fibre photoréceptrice et tous les organites ciliaires (*fig.* 1). Le noyau rejeté latéralement, est situé au niveau de la zone de prolifération des formations ciliaires. Le cytoplasme, essentiellement périphérique, forme des travées entourant des paquets d'organites photorécepteurs. Il se caractérise par sa richesse en ergastoplasme disposé parallèlement à la surface cellulaire et la présence d'un appareil de Golgi bien développé (*pl.* III, *fig.* 6).

La cellule de soutien assume vraisemblablement un rôle nutritif à l'égard de l'appareil photorécepteur mais il nous est actuellement impossible de lui assigner une signification exacte. Nous ne pouvons également que formuler des hypothèses relatives au rôle de l'organe photorécepteur. Il est possible que sa présence permette d'expliquer le rôle du photopériodisme dans les phénomènes de sexualisation des Néréidiens [Hauenschild (6), (7)].

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. M. EAKIN, *General Physiology of Cell Specialization*, Mc Graw Hill, New York, 1963.
(2) R. M. EAKIN, PH. D. et J. A. WESTFALL, *J. Cell Biol.*, 21, n° 1, 1964, p. 115-132.
(3) K. SCHAEFER, *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 195.
(4) N. K. HOLMGREN, *Svenska Vetenskapsak Handl*, 56, 1916, p. 1.
(5) E. S. REYNOLDS, *J. Cell Biol.*, 17, 1963, p. 208.
(6) C. HAUENSCHILD, *Z, Naturfor.*, 10 *b*, 1955, p. 658-662.
(7) C. HAUENSCHILD, *Z. Naturfor.*, 16 *b*, 1961, p. 753-756.

(Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.)

PARASITOLOGIE. — *Transmission d'*Angiostrongylus cantonensis (Chen, 1935) [1] *au chien.* Note [*] de M. **Jean Guilhon** [2], présentée par M. Clément Bressou.

L'évolution d'*Angiostrongylus cantonensis* nématode parasite de l'appareil cardio-vasculaire du rat (*Rattus norvegicus*) semble pouvoir s'effectuer dans l'organisme de jeunes chiens en 51 jours alors qu'elle paraît impossible chez les rongeurs de laboratoire et le singe.

Angiostrongylus cantonensis, Nématode de la famille des Métastrongylidés, a été découvert par Chen, dans le cœur droit et l'artère pulmonaire du rat (*Rattus norvegicus*, *Rattus rattus*), en 1935 à Canton (Chine), puis par Yokogawa [3] et Matsumoto, en 1937, à Formose. En 1954, Mackerras et Sandars le trouvent à Brisbane (Australie) chez 5 % des rats (*Rattus norvegicus*). Ces mêmes auteurs, en 1935, étudient son cycle évolutif complet qui comporte obligatoirement un hôte intermédiaire : des Gastéropodes limacidés, *Limax arborum*, Bouchard-Chantereaux, et plus spécialement *Agriolimax lævis* (Muller) et un séjour prolongé (28 jours environ) dans le cerveau du rat avant d'atteindre son habitat cardiovasculaire.

Cette particularité évolutive du plus haut intérêt, que nous avons constatée aussi dans le cycle d'*Angiostrongylus vasorum*, parasite du chien, a permis d'orienter les recherches, actuellement en cours dans le Pacifique Sud, pour préciser l'étiologie, l'aire géographique et l'épidémiologie d'une méningite à éosinophiles de l'Homme découverte, en 1944, à Formose, sur un enfant de 15 ans (Nomura et Lin). Rosen après avoir épuisé toutes les hypothèses étiologiques possibles y compris celle d'une *Larva migrans* filarienne a observé, en 1961, dans le cerveau d'un malade atteint de méningite à éosinophiles, décédé à l'hôpital psychiatrique d'Honolulu, des nématodes qui ont été identifiés à des adultes immatures d'*Angiostrongylus cantonensis* par Alicata et Horio (1961-1962). Depuis cette époque de nombreux auteurs ont tenté de transmettre le parasite du rat à diverses espèces animales pour étudier ses possibilités de dispersion dans la nature afin de mieux connaître les modalités de l'infestation humaine.

Les premiers essais de transmission furent effectués par Mackerras et Sandars (1955) sur des rongeurs (souris blanche et cobaye) sans succès. Les larves infestantes L_3 sont éliminées avant d'arriver au cerveau et celles qui y parviennent sont rapidement détruites. Divers auteurs : Loison, Cavallo, Vervent (1962) en Nouvelle-Calédonie, Weinstein, Rosen et coll. (1963) aux États-Unis et Alicata (1963) n'ont pas été plus heureux avec les singes (*Macacus rhesus*). Toutefois, chez cet animal, *Angiostrongylus cantonensis* semble atteindre le stade d'adulte immature (Alicata).

Dans le cadre de recherches en cours sur la biologie des Nématodes du genre *Angiostrongylus* nous avons également essayé de transmettre *Angiostrongylus cantonensis* à divers rongeurs de laboratoire sans succès, mais les infestations tentées sur le chien nous ont donné des résultats positifs. Nous avons choisi le chien, pourtant plus différent zoologiquement du rat que ne le sont les rongeurs utilisés dans les laboratoires (cobaye, lapin, souris, hamster) parce que ce carnivore domestique peut héberger dans son appareil cardio-vasculaire droit, *Angiostrongylus vasorum* (Baillet, 1866) très voisin d'*Angiostrongylus cantonensis*. Les expériences en cours sur plusieurs sujets de races, d'âges et de poids différents nous ayant donné deux premiers résultats positifs il nous a semblé utile de les faire connaître.

Pour tenter d'obtenir la transmission au chien d'*Angiostrongylus cantonensis* nous sommes partis d'une source murine provenant des îles Hawaii. Deux rats blancs infestés expérimentalement le 12 octobre 1964 à Honolulu, nous ont été adressés par L. Rosen. Les larves L_1 apparues 42 jours plus tard dans les fèces des rats (toujours vivants 8 mois après la contamination, furent recueillies fréquemment pour examen et plusieurs centaines d'entre elles furent introduites, le 19 février 1965, dans un bac contenant de l'eau de source maintenue constamment à 25-26°. Dans celui-ci vivaient depuis plusieurs mois des planorbes (*Australorbis glabratus*). Quelques exemplaires de ces Gastéropodes aquatiques prélevés régulièrement, disséqués et examinés au microscope ont permis de suivre l'évolution larvaire d'*Angiostrongylus cantonensis* dont les larves infestantes L_3 sont apparues 17 jours après l'introduction des larves L_1 dans le bac contaminé. Dix mollusques contenant des larves infestantes L_3 (50 à 150) débarrassés de leur coquille, furent administrés *per os* (cinq par sujet) avec une petite quantité de viande hachée, à deux chiens : un mâle (15 kg) et une femelle (10 kg), âgés de 8 mois, le 15 mars 1965.

Des divers examens et prélèvements effectués nous ne retiendrons, dans cette Note, que ceux qui se rapportent à l'apparition ou à l'absence de larves L_1, dans les fèces des sujets postérieurement à l'infestation. A cette fin les excréments furent recueillis deux fois par semaine pendant 30 jours, puis tous les deux jours jusqu'au 45e jour et enfin tous les jours jusqu'au 5 mai 1965, date à laquelle sont apparues un très petit nombre de larves L_1 d'*Angiostrongylus cantonensis* dans les excréments des deux chiens infestés 51 jours plus tôt. Des examens coproscopiques effectués plusieurs fois par semaine depuis le 5 mai ont permis d'observer des larves L_1 vivantes en quantité très variable, mais irrégulièrement croissante jusqu'au 15 juin, avec tendance nette depuis cette date à la diminution et à l'élimination de larves mortes, parfois en voie de lyse.

Cette dernière constatation laisse supposer que la vitalité des adultes d'*Angiostrongylus cantonensis* soumise constamment aux réactions de défense d'un hôte non spécifique : le chien, diminuera assez rapidement

et que la longévité du parasite sera plus brève que dans l'organisme du rat, son hôte naturel.

Si les faits dont nous avons provoqué l'apparition expérimentale peuvent être obtenus régulièrement, le chien devra être retenu comme hôte secondaire de multiplication et de dispersion d'*Angiostrongylus cantonensis* dans la nature, ainsi que comme source possible d'antigène angiostrongylien.

En conclusion, *Angiostrongylus cantonensis* parasite de l'appareil cardio-vasculaire du rat paraît pouvoir effectuer son cycle en 51 jours dans l'organisme de jeunes chiens.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Ce parasite fut primitivement nommé *Pulmonema cantonensis* par l'auteur et introduit très justement dans le genre *Angiostrongylus* par Dougherty, en 1946.

(2) Avec le concours technique de M. Alain de Gaalon.

(3) Cet auteur le décrit sous le binôme de *Hæmostrongylus ratti*.

BIBLIOGRAPHIE.

ALICATA (J. E.), LOISON (G.) et CAVALLO (A.). — *Parasitic meningo-encephalitis experimentally produced in a monkey with larvæ of* Angiostrongylus cantonensis (*J. Parasit.*, 49, 1963, p. 156-157).

CHEN (H. T.). — *Un nouveau nématode pulmonaire,* Pulmonema cantonensis, *n. g. n. sp. des rats de Canton* (*Ann. Parasit. Hum. Comp.* 13, 1935, p. 312-317).

GUILHON (J.). — *Rôle des Limacidés dans le cycle évolutif d'*Angiostrongylus vasorum (*Baillet*, 1866) (*Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2252).

GUILHON (J.). — *Recherches sur le cycle évolutif du Strongle des vaisseaux du chien* (*Bull. Acad. Vet.*, 36, 1963, p. 431).

LOISON (G.), CAVALLO (A.) et VERVENT (G.). — *Étude expérimentale chez le singe* Macacus rhesus *du rôle de l'*Angiostrongylus cantonensis *dans l'étiologie des méningites à éosinophiles observées chez l'Homme dans certains territoires du Pacifique Sud* (*Bull. Soc. Patho. exot.*, 1962, p. 1108).

MACKERRAS (M. J.) et SANDARS (D. F.). — *The life history of the rat lung-worm and its migration through the brain of its host* (*Nature*, 173, 1954, p. 956).

MACKERRAS (M. J.) et SANDARS (D. F.). — *The life history of the rat lung-worm,* Angiostrongylus cantonensis (*Chen*) (Nematoda : Metastrongylidæ) (*Austr. J. Zoology*, 3, 1955, p. 1-21).

MATSUMOTO (T.). — *On a nematode found in the lung, especially in the pulmonary artery of the wild rat* (*J. Med. Ass. Formosa*, 36, 1937, p. 2620-2623).

ROSEN (L.), CHAPPELL (R.), LAQUEUR (G. L.), WALLACE (G. D.) et WEINSTEIN (P. P.). — *Eosinophilic meningo-encephalitis caused by a metastrongylid lung-worm of rats* (*J. A. M.A.* 179, n° 8, 1962, p. 620).

WEINSTEIN (P. P.), ROSEN (L.), LAQUEUR (G. L.) et SAWYER (T.). — Angiostrongylus cantonensis *infection in rats and Rhesus monkeys, and observations on the survival of the parasite* in vitro (*Amer J. Trop. Med. and Hygiène*, 12, n° 3, 1963, p. 358-377).

YOKOGAWA (S.). — *A new species of nematode found in the lungs of rats* Hæmostrongylus ratti sp. nov (*Trans. Nat. Hist. Soc. Formosa*, 27, 1937, p. 247-250).

(*Laboratoire de Parasitologie de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort.*)

CYTOLOGIE. — *Émission de particules Feulgen positives dans le cytoplasme au cours de la maturation* in vitro *de l'oocyte de Crapaud.* Note (*) de M. **Jean Brachet**, présentée par M. Robert Courrier.

Il apparaît, lors de la rupture de la vésicule germinative, induite *in vitro* par les hormones hypophysaires, des granules Feulgen positifs à proximité des chromosomes; ces granules se fusionnent et donnent naissance à de volumineuses sphérules; elles migrent dans le cortex, où elles donnent une intense réaction de Feulgen. Leur signification possible est discutée.

L'intérêt qui se manifeste actuellement pour les acides désoxyribonucléiques (DNA) cytoplasmiques nous a incité à reprendre des observations faites, il y a 25 ans, sur la maturation des œufs de Grenouille (*Rana temporaria*) [Brachet ([1])]. Nous avions observé que la rupture de la vésicule germinative, chez les femelles capturées peu avant la ponte normale, s'accompagne de l'apparition, à proximité des chromosomes, d'un fin piqueté de granulations légèrement colorables au Feulgen. L'origine, le sort et le rôle possible de ces granulations n'avaient pas pu être élucidés.

Les observations qui font l'objet de la présente Note ont été effectuées sur des oocytes de Crapaud (*Bufo vulgaris*), dont la maturation a été obtenue *in vitro* par la technique de Dettlaff et coll. ([2]). Les gros oocytes, après dissection, ont été placés dans 15 ml de milieu de Ringer contenant quatre hypophyses de crapaud; ils ont été fixés, après des temps variables — généralement de 15 en 15 mn — au Zenker. Les coupes ont été alternativement colorées au Feulgen et au vert de méthyle-pyronine. Ce sont les observations faites après la réaction de Feulgen qui font l'objet principal de la présente Note.

Aucun changement notable ne s'observe au cours des trois premières heures de traitement des oocytes mûrs par l'extrait hypophysaire. A ce moment, la membrane nucléaire présente de nombreuses invaginations du côté végétatif et le suc nucléaire s'hydrate; les chromosomes se condensent et donnent une réaction de Feulgen intense. Vers la 4e heure, la membrane nucléaire est formée, du côté végétatif, de lamelles parallèles; il apparaît, à son niveau, de nombreux granules légèrement Feulgen positifs, généralement disposés en rosettes. Ils semblent se former à l'interface entre le suc nucléaire, la membrane nucléaire en voie de dissolution et le cytoplasme adjacent. Le nombre de ces granules et l'intensité de leur réaction de Feulgen (qui est sensible à une digestion à la désoxyribonucléase) augmente progressivement : on peut en compter jusqu'à 50 par coupes, disséminés entre les plaquettes vitellines.

Une heure plus tard, la situation a profondément changé : les rosettes Feulgen positives se sont dissociées et éparpillées dans le cytoplasme; on ne les y retrouve plus qu'avec difficulté. Par contre, le suc nucléaire

tend à s'organiser en un volumineux fuseau qui englobe les chromosomes très condensés et intensément colorés au Feulgen. A proximité des chromosomes et à la frontière exacte entre ce « fuseau » et le cytoplasme, on observe un fin semis de particules Feulgen positives. Leur origine reste obscure; elles ne présentent pas de contact visible avec les chromosomes et il ne semble donc pas s'agir d'une élimination de matériel chromosomial. On ne peut exclure la possibilité que ces petites particules Feulgen positives soient des mitochondries qui, comme dans les expériences de Chèvremont et coll. ([3]), se seraient surchargées de DNA. A ce même moment, ou un peu plus tard, le suc nucléaire donne aussi une réaction de Feulgen pâle et diffuse.

Après 6 à 7 h de traitement hormonal, les chromosomes sont accrochés au fuseau de maturation, qui est logé au pôle animal. A proximité de ce fuseau, on observe, également dans le cortex, des sphérules (2 ou 3) intensément Feulgen positives. Sans qu'on puisse se prononcer avec certitude sur leur origine, il semble que celle-ci soit double : d'une part, il y aurait coalescence des fins granules qui viennent d'être décrits; d'autre part, il semble que certains nucléoles, peu avant leur dégénérescence, deviennent Feulgen positifs. Ces sphérules disparaissent, sans laisser de traces, au bout de quelques heures.

Des expériences d'autoradiographie (incorporation de thymidine) et des observations au microscope électronique sont, évidemment, nécessaires pour interpréter correctement la nature des diverses particules Feulgen positives qui viennent d'être décrites.

Les observations actuelles permettent, cependant, de tirer déjà quelques conclusions et de formuler des hypothèses.

1° L'apparition de granules Feulgen positifs, lors de la maturation de l'oocyte, est un fait, chez le Crapaud comme chez la Grenouille. Elle se produit, sous l'influence des hormones hypophysaires, tant *in vivo* qu'*in vitro*.

2° Ces hormones ont pour effet d'orienter le métabolisme de l'oocyte vers des synthèses de DNA à un moment où celles de RNA et de protéines — qui avaient prédominé pendant toute l'oogenèse — se bloquent. Tout se passe comme si, sous l'influence des hormones hypophysaires, la DNA polymérase subissait une « dérépression ».

3° La localisation corticale des sphérules Feulgen positives pourrait avoir une réelle importance : nous savons, en effet, que ce sont des déplacements du cortex, sous l'influence de la pesanteur ([4]), qui donnent naissance au croissant gris. Nous savons aussi que c'est le cortex dorsal qui contrôle la gastrulation et la morphogenèse ultérieure ([5]). Comme nous l'avons fait remarquer ([6]), c'est lui qui doit, en dernière analyse, contrôler l'activation (ou la « dérépression ») des gènes dans les noyaux de la lèvre dorsale du blastopore (organisateur). Enfin, selon des expériences très

récentes de Curtis (7), le cortex dorsal posséderait sa propre hérédité; il devrait donc, en principe, contenir des particules capables de se répliquer de façon indépendante. Il est, assurément, frappant de constater que ce cortex se charge, au moment de la maturation, de DNA formé à la suite d'interactions entre la vésicule germinative en voie de dissolution et le cytoplasme.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) J. BRACHET, *Arch. Biol.*, 51, 1940, p. 151.
(2) T. A. DETTLAFF, L. A. NIKITINA et O. G. STROEVA, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 12, 1964, p. 851.
(3) M. CHÈVREMONT, R. BASSLEER et E. BAECKELAND, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 501.
(4) P. ANCEL et P. VINTEMBERGER, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, Suppl. 31, 1948, p. 1.
(5) A. S. G. CURTIS, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 8, 1960, p. 163.
(6) J. BRACHET, *Progress in Biophysics and molecular Biology*, 15, 1965, p. 99.
(7) A. S. G. CURTIS, *Colloque Vésale* (*Arch. Biol.*) (sous presse).

(*Laboratoire de Morphologie animale, Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.*)

CYTOLOGIE. — *Sur l'existence de plusieurs types de cellules sensorielles dans les bourgeons du goût des barbillons du Poisson-chat.* Note (*) de M. **Jean-Claude Desgranges**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les bourgeons du goût d'*Ameiurus melas* Rafinesque, la microscopie électronique met en évidence, outre les cellules de soutien, cinq types de cellules sensorielles qui sont caractérisées par la nature de leur prolongement dans le pore gustatif, bâtonnets ou microvillosités diverses. Divers aspects du type à bâtonnet simple suggèrent l'existence d'un cycle d'absorption-excrétion.

L'étude au microscope électronique des bourgeons du goût présents dans les barbillons d'*Ameiurus* permet tout d'abord de confirmer la distinction établie par Schulze ([11]) dès 1862 chez la Tanche, entre cellules sensorielles et cellules de soutien. Cette dualité, niée par nombre d'auteurs [([5]), ([8]), ([9])], a été retrouvée lors de la première observation en microscopie électronique, par Trujillo-Cenoz ([14]), sur l'espèce *Corydoras paleatus*. C'est essentiellement la portion apicale des cellules qui fait l'objet de la présente Note.

1. Les cellules de soutien, au nombre d'une centaine ou même plus par bourgeon, sont très uniformes dans leur structure. Moulées entre les cellules sensorielles, elles atteignent le pore gustatif, où elles se terminent par de nombreuses microvillosités qui mesurent 0,5 à 1 μ de longueur sur 0,10 μ de diamètre (*fig.* 1). Leur région apicale se caractérise surtout par la présence de nombreuses vacuoles mesurant de 0,10 à 0,20 μ, et la rareté des éléments golgiens et ergastoplasmiques. Des mitochondries se rencontrent jusqu'à 1 μ de la base des microvillosités. Des desmosomes nombreux unissent entre elles les cellules de soutien. Un diplosome est présent à un emplacement très variable, entre le noyau et l'apex de la cellule.

2. Les cellules sensorielles accessoires représentent 40 % des cellules du bourgeon. Elles sont caractérisées par des vésicules osmiophiles qui abondent à tous les niveaux, mais on y trouve en outre des saccules ergastoplasmiques irréguliers, du type lisse, qui prédominent dans la région apicale de certaines cellules. On note la présence d'un diplosome situé en moyenne à 7 μ de la base du prolongement cellulaire (*fig.* 1, *c*). En microscopie optique, seul Kolmer ([3]) a décrit des diplosomes dans les bourgeons du goût du Hérisson. On est enfin amené, en raison de la diversité des prolongements qui pénètrent dans le pore gustatif, à distinguer les types suivants de cellules sensorielles :

Type A. — Il est caractérisé par un bâtonnet légèrement conique, à extrémité arrondie, et mesurant 2 μ de longueur sur 0,5 μ de diamètre (*fig.* 1). En plus d'une trame longitudinale de fines fibrilles, ce bâtonnet contient parfois, à la périphérie, des vésicules osmiophiles ou

des tubules peu colorables. Le faisceau fibrillaire se prolonge dans la partie sous-jacente de la cellule sensorielle sous forme d'une « racine » axiale qui atteint le niveau du diplosome et est délimitée par des chapelets longitudinaux de vésicules osmiophiles. A ces éléments viennent s'associer, sur un même cercle, des tubules doubles en nombre variable. L'ensemble mime donc un centriole en position de grain basal. A certains niveaux, on retrouve un tubule ou un chapelet de vésicules dans l'axe de cette formation (*fig.* 1 et 7). C'est vraisemblablement ce pseudo-grain basal qui a été décrit comme grain basal chez *Mullus* ([9]) et *Ameiurus* ([1]). Les divers aspects morphologiques correspondant à ce type cellulaire donnent à penser à un cycle d'absorption-excrétion : la phase d'absorption conduirait à la turgescence du bâtonnet (*fig.* 2), qui se rétracterait ensuite, peut-être par l'action du faisceau fibrillaire axial, enfin, après que la perception gustative proprement dite ait eu lieu, se produirait l'excrétion dans le pore gustatif de vésicules claires situées au pourtour de la base du bâtonnet. Ce type de prolongement, qui est d'ailleurs le plus fréquent, est le seul, du fait de ses dimensions, qui soit observable au microscope optique.

Type B. — Il est défini par la présence de quelques microvillosités assez irrégulières (*fig.* 4), de même dimension que celles des cellules de soutien. La zone apicale des cellules de type B est analogue à celle des cellules de type A.

Type C. — Il comporte des éléments étroitement associés, semblant emboîtés l'un dans l'autre, et contenant des vésicules très opaques (*fig.* 5). Le cytoplasme sous-jacent contient des vésicules osmiophiles peu nombreuses, mais par contre de nombreux saccules ergastoplasmiques. A la différence des cellules des types A et B, le type C ne semble pas présenter de racine fibrillaire importante.

Type D. — Il correspond à un prolongement de forme irrégulière dont toute la surface porte des excroissances arrondies (*fig.* 6). La structure de la cellule sous-jacente n'a pas été observée.

Type E. — Il est caractérisé par un groupe de microvillosités régulières, en massue, plus courtes que celles des cellules de soutien. L'apex des cellules de cette catégorie, de même que dans le type C, contient de

EXPLICATION DES PLANCHES.

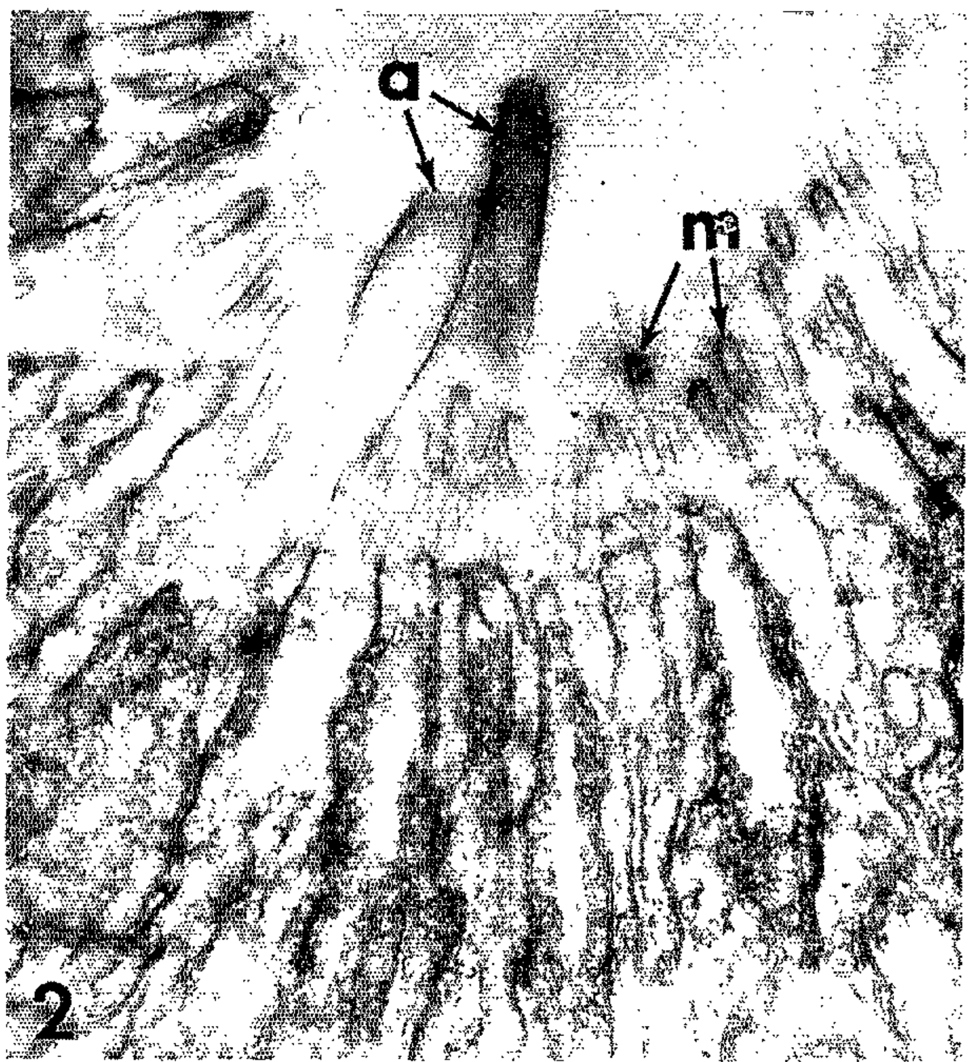
Planche I.

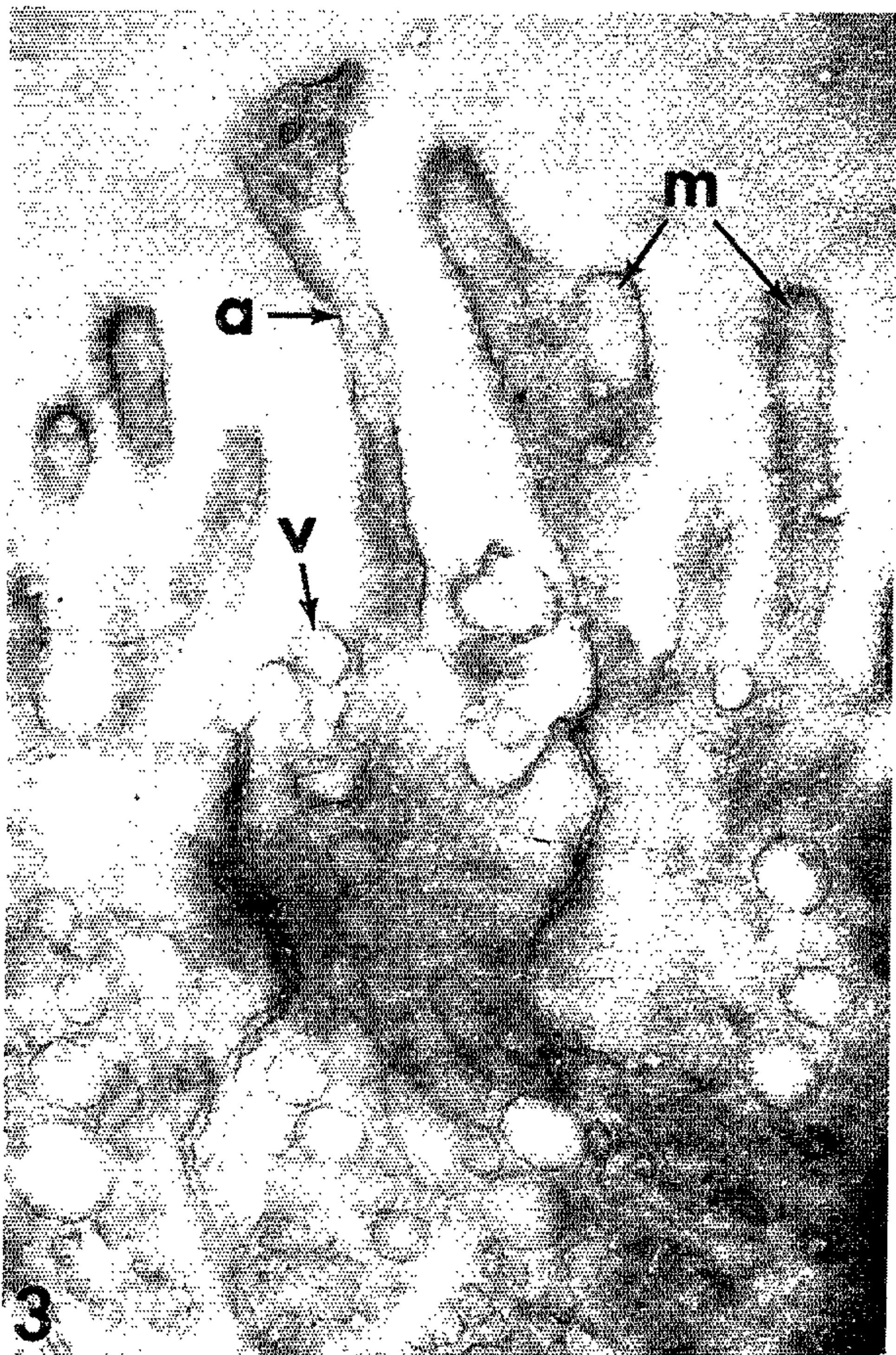
Fig. 1. — Coupe longitudinale dans la région apicale d'un bourgeon. *g*, cellules sensorielles; *s*, cellules de soutien; *a*, prolongement dans le pore gustatif d'une cellule de type A; *c*, centrioles d'une cellule sensorielle; *f*, fibrilles (G × 19 200).

Fig. 2. — Région apicale d'un bourgeon. *a*, prolongement de type A, en état de turgescence; *m*, microvillosités de cellules de soutien (G × 13 200).

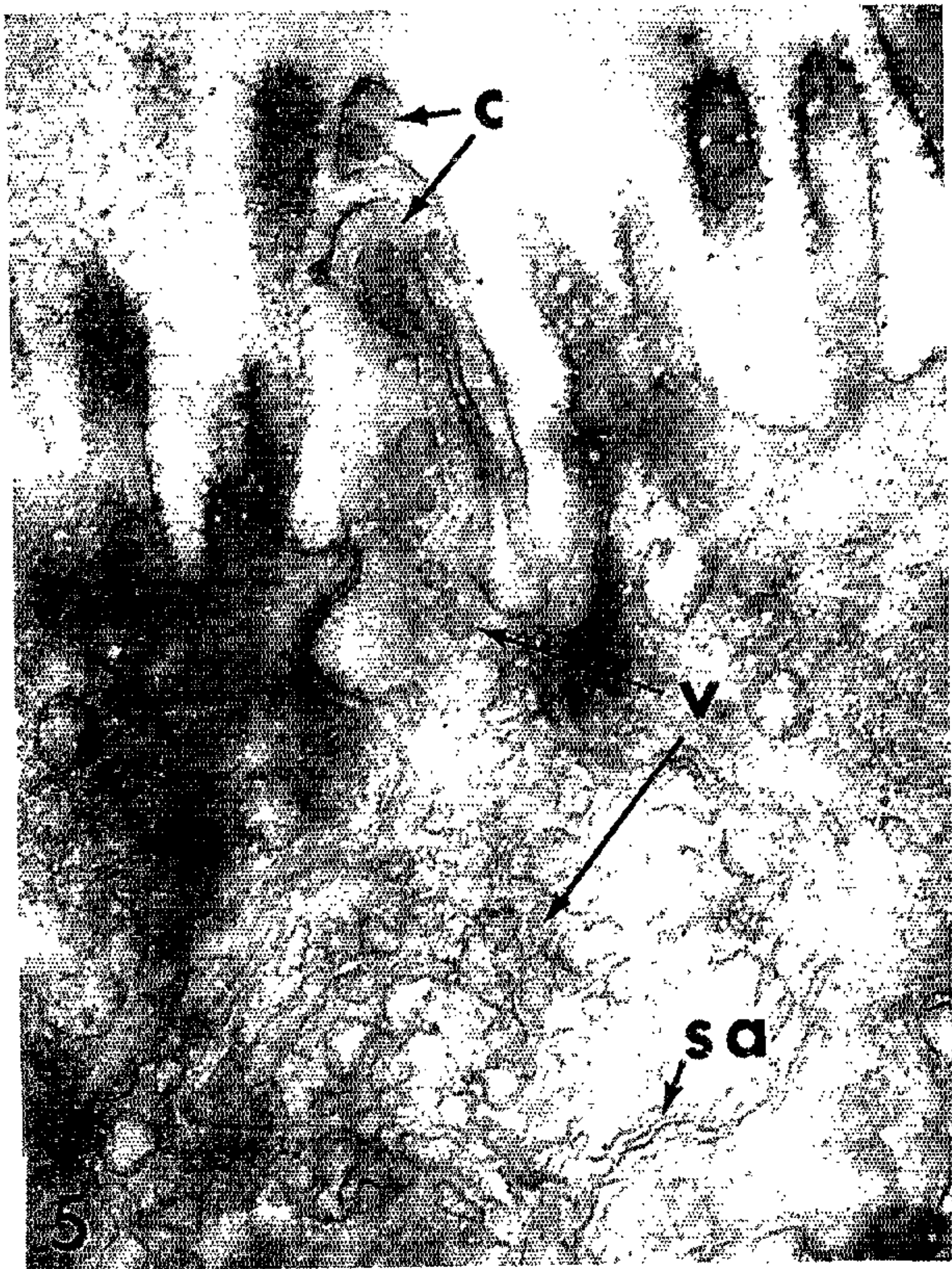
Fig. 3. — Détail de la région apicale d'une cellule sensorielle de type A en phase de contraction-excrétion. *v*, vésicule claire rejetée (G × 33 300).


a
f
s
g
c
s
1


a
m
2


m
a
v
3


b
a
s
f
v
4


c
v
s a
5


e
d
s
6

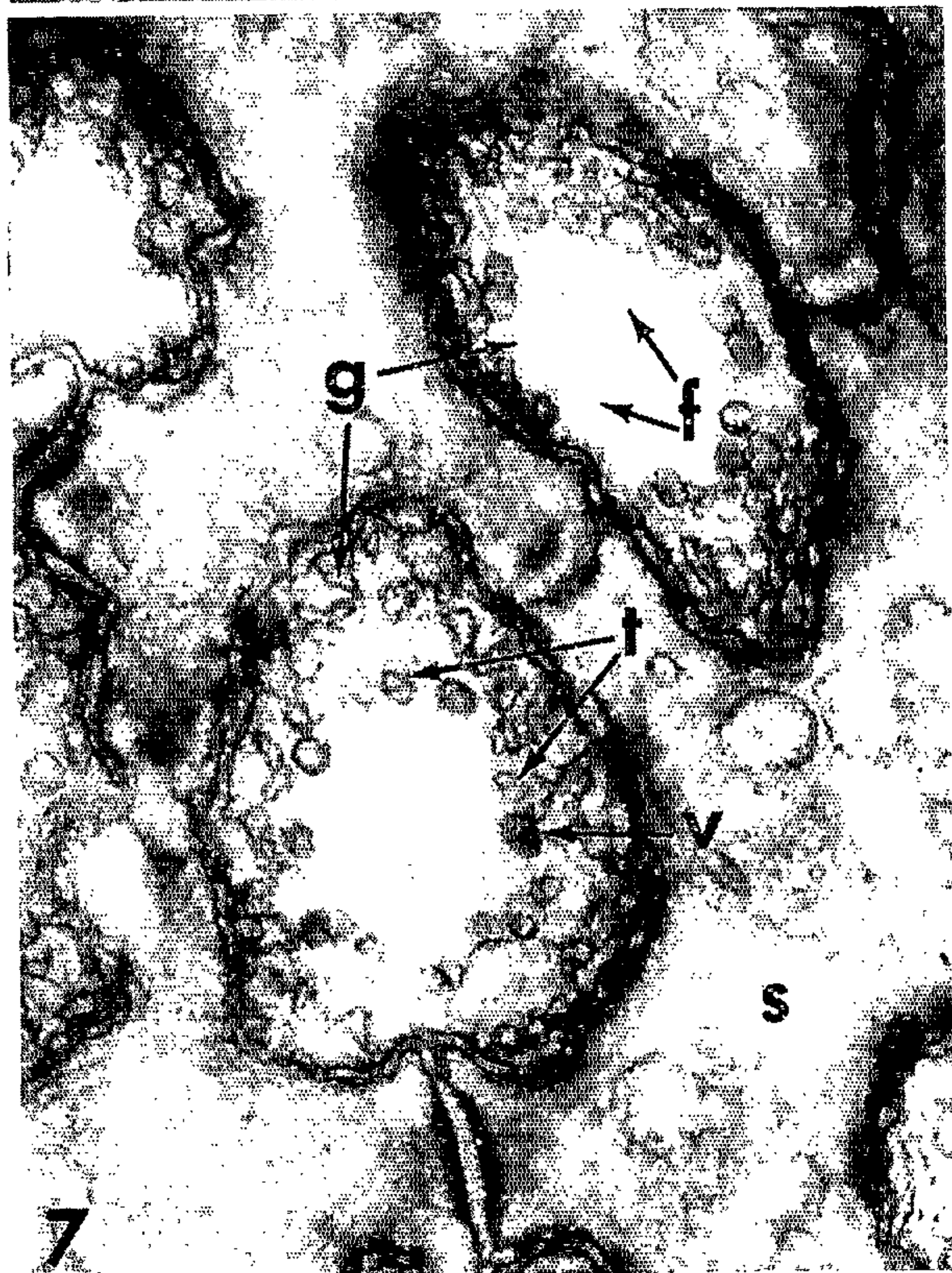

g
f
t
v
s
7

Planche II.

Fig. 4. — Détail de la région apicale d'une cellule de type B. *b*, microvillosités irrégulières; *f*, fibrilles centrales; *v*, vésicules périphériques; *a*, bâtonnet de cellule de type A (G × 33 300).

Fig. 5. — Détail de la région apicale d'une cellule de type C. *c*, microvillosités emboîtées, contenant des vésicules osmiophiles; *sa*, saccules ergastoplasmiques formant membranes additionnelles; *v*, vésicules (G × 31 700).

Fig. 6. — Détail de la région apicale d'un bourgeon du goût contenant des prolongements des types D et E. *d*, prolongement irrégulier, de type D, caractérisé par des excroissances sphériques; *e*, groupes de microvillosités en massue, glabres, surmontant une cellule de type E, riche en saccules; *s*, cellule de soutien, dont les microvillosités présentent des microvésicules et un feutrage de filaments extracellulaires (flèches) (G × 27 700).

Fig. 7. — Coupe transversale à proximité de la surface de l'épithélium gustatif. *g*, cellules sensorielles de type A ou B; *s*, cellule de soutien; *f*, fibrilles; *t*, doubles tubules; *v*, vésicules osmiophiles (G × 56 400).

nombreux saccules irréguliers mais encore moins de vésicules osmiophiles (*fig.* 7).

La comparaison de ces quelques résultats avec ce qui a été observé chez *Corydoras paleatus*, autre Siluroïdé, n'est guère facile, car les données rassemblées par Trujillo-Cenoz [14] sont incomplètes. Si la région apicale est assez bien définie par la présence d'un matériel fibrillaire axial, entouré d'une gaine de vésicules osmiophiles, le prolongement périphérique n'a été étudié que dans un seul cas. Il semble comporter des microvillosités rares, courtes et de forme mal définie. Cette description sommaire d'une cellule à microvillosités, pourvue également d'une racine fibrillaire pourrait concorder avec le type B défini ci-dessus. Si l'on confronte ces observations faites sur les Téléostéens avec ce qui a été décrit chez les Mammifères grâce à la microscopie électronique, on trouve de grandes analogies. Chez des Macaques, Murray et Murray [6] décrivent un prolongement apical portant de très courtes microvillosités, presque sphériques. Ceci est donc très voisin du type D d'*Ameiurus*. De plus, un bâtonnet contenant une substance dense est présenté sans autre commentaire sur plusieurs micrographies. Cette structure pourrait être équivalente au type A d'*Ameiurus*. Il est par contre difficile de trouver parmi les types B, C, et E, l'homologue exact du véritable « pinceau » de microvillosités de grande taille décrit dans la papille foliée du Lapin [[4], [7]]. L'existence d'une racine fibrillaire le rapproche cependant du type B.

La diversité des terminaisons gustatives d'*Ameiurus* peut paraître excessive. Il est en effet possible qu'il n'existe que des types moins nombreux, qu'on aurait observés à divers stades de fonctionnement. L'existence de plusieurs types de récepteurs du goût n'est pas incompatible avec les données de la physiologie sensorielle : les auteurs distinguent cinq, voire sept sortes de fibres nerveuses, répondant chacune à une ou plusieurs saveurs fondamentales, peut-être suivant le ou les types

de cellules sensorielles qu'elles innervent. De plus, il a été déduit de la sensibilité différentielle à divers anesthésiques, que les quatre saveurs de base étaient perçues par des substrats biologiques différents ([13]). Il n'est donc pas impossible que les types de cellules sensorielles mis en évidence chez *Ameiurus* correspondent à ces substrats spécifiques.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) J. C. DESGRANGES, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1960.
([2]) A. S. DOGIEL, *Arch. mikr. Anat.*, 49, 1897, p. 769.
([3]) W. KOLMER, *in* VON MÖLLENDORFF, *Hdbch mikr. Anat. Mensch.*, 3, n° 1, 1927, p. 154.
([4]) A. J. DE LORENZO, *in* OLFACTION et TASTE, *Wenner-Gren Center Intern. Sympos. Series*, 1, 1963, p. 5.
([5]) R. M. MAY, *J. exp. Zool.*, 42, 1925, p. 371.
([6]) R. G. MURRAY et A. MURRAY, *Anat. Record*, 138, 1960, p. 211.
([7]) H. NEMETSCHEK-GANSLER et H. FERNER, *Z. Zellforsch.*, 63, 1964, p. 155.
([8]) J. M. D. OLMSTED, *J. exp. Zool.*, 31, 1920, p. 369.
([9]) L. ROULE et M. L. VERRIER, *Ann. Stat. Océan. Salammbo*, Tunis, 3, 1927.
([10]) E. SCHARRER, S. W. SMITH et S. L. PALAY, *J. comp. Neurol.*, 86, 1947, p. 183.
([11]) F. E. SCHULZE, *Z. wiss. Zool.*, 12, 1862, p. 218.
([12]) G. SCHWALBE, *Arch. mikr. Anat.*, 4, 1868, p. 154.
([13]) E. VON SKRAMLIK, *in* OLFACTION et TASTE, *Wenner-Gren Center Intern. Sympos.*, *Series*, 1, 1963, p. 125.
([14]) O. TRUJILLO-CENOZ, *Z. Zellforsch.*, 54, 1961, p. 654.

(*Laboratoire de microscopie électronique appliquée à la biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE EMBRYONNAIRE. — *Action de l'adrénaline sur la circulation fœtale du Rat et du Cobaye*. Note (*) de M. **Henri Girard** [1], présentée par M. Étienne Wolff.

L'adrénaline injectée dans le fœtus de Rat et de Cobaye, provoque une augmentation de la pression artérielle fœtale, une élévation de la pression différentielle, puis une bradycardie. Injectée dans la mère, elle provoque une chute de la pression artérielle fœtale, un abaissement de la pression différentielle et une bradycardie. Les phénomènes sont réversibles dans les deux cas jusqu'à une dose limite. Les artères utérines segmentaires exercent vis-à-vis du fœtus une certaine protection hémodynamique contre les variations brusques de la pression artérielle maternelle.

Nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer directement et dans des conditions physiologiques satisfaisantes la pression artérielle fœtale chez de petits Mammifères. Nos résultats portent actuellement sur des fœtus de Rat Wistar du 15e au 22e jour de gestation et des fœtus de Cobaye âgés de 30 à 65 jours. Nous avons injecté dans la circulation fœtale ou maternelle des substances vasoactives afin d'étudier leur action simultanément chez la mère et chez le fœtus *in utero* (Rat) ou sorti de l'utérus par une césarienne (Rat, Cobaye). Le placenta reste inséré *in situ*. La pression sanguine est enregistrée au niveau de l'artère carotide de la mère et de l'artère vitelline du fœtus à l'aide d'un électromanomètre (Sanborn). Les substances sont injectées dans la veine vitelline en direction du cœur fœtal ou dans la veine jugulaire externe de la mère.

L'action de la L-adrénaline a été étudiée. Comme chez l'adulte la sensibilité fœtale à l'adrénaline varie beaucoup selon les individus. Cependant, elle est notablement plus faible que chez le nouveau-né et l'adulte. Ceci a déjà été observé chez le Cobaye par Dornhorst et Young [2] ainsi que par nous chez le Poulet. L'adrénaline surtout en forte dose a une action plus prolongée que chez l'adulte, ce qui indique une disparition lente de la substance.

La réponse normale des fœtus que nous avons étudiés est obtenue pour des doses de l'ordre de 0,1 à 3 μg chez le Rat et de 0,2 à 6 μg chez le Cobaye. On observe une augmentation de la pression systolique et diastolique accompagnée, pour des doses plus élevées, d'une élévation de la pression différentielle et d'une chute passagère du rythme cardiaque (*fig.* 1 et 2).

Des injections répétées de doses croissantes, séparées par des intervalles de repos, montrent que les réponses inotropes atteignent rapidement leur plafond, tandis que la bradycardie s'accentue en intensité et en durée. Ces trois phénomènes rappellent ceux observés chez l'adulte; mais l'élévation de pression fœtale est proportionnellement moins forte et la bradycardie se produit après et non pendant celle-ci. Ces observations complètent celles de Dornhorst et Young [2] chez le fœtus de Cobaye et celles de Jost

et coll. [3] sur le fœtus de Rat Sherman. Les phénomènes sont réversibles pour des doses inférieures à une dose limite qui varie selon l'âge et les individus.

Injectée dans la veine jugulaire externe de la mère, l'adrénaline provoque une réponse partiellement différente. On observe en même temps une chute de la pression systolique et diastolique, une chute de la pression différentielle et une bradycardie (*fig.* 3 et 4). Chez le fœtus de Cobaye d'âge inférieur à 50 jours, la réponse inotrope est parfois différente.

La bradycardie fœtale provoquée par les injections d'adrénaline dans la mère a été notée par Dornhorst et Young [2], Martin et Young [4] chez le fœtus de Cobaye et par Beard [5] chez le fœtus humain. Nous avons trouvé que cette bradycardie ne se limite pas chez le Cobaye à la fin de la gestation. D'autre part, elle se manifeste dans les deux types d'expériences, que l'adrénaline soit injectée à la mère ou au fœtus. Ceci est particulièrement évident chez le Cobaye. S'agit-il d'une réponse fœtale d'asphyxie [Martin et Young [4]] provoquée par une vasoconstriction placentaire ou ombilicale [Panigel [6]], ou d'une réponse à une substance proche de l'adrénaline qui traverserait le placenta ? Les deux hypothèses sont vraisemblables et d'ailleurs compatibles.

L'adrénaline injectée de façon répétée dans la mère ou le fœtus provoque une tachycardie prolongée, déjà notée chez le fœtus humain par Beard [5] et chez le fœtus âgé de Cobaye par Martin et Young [4].

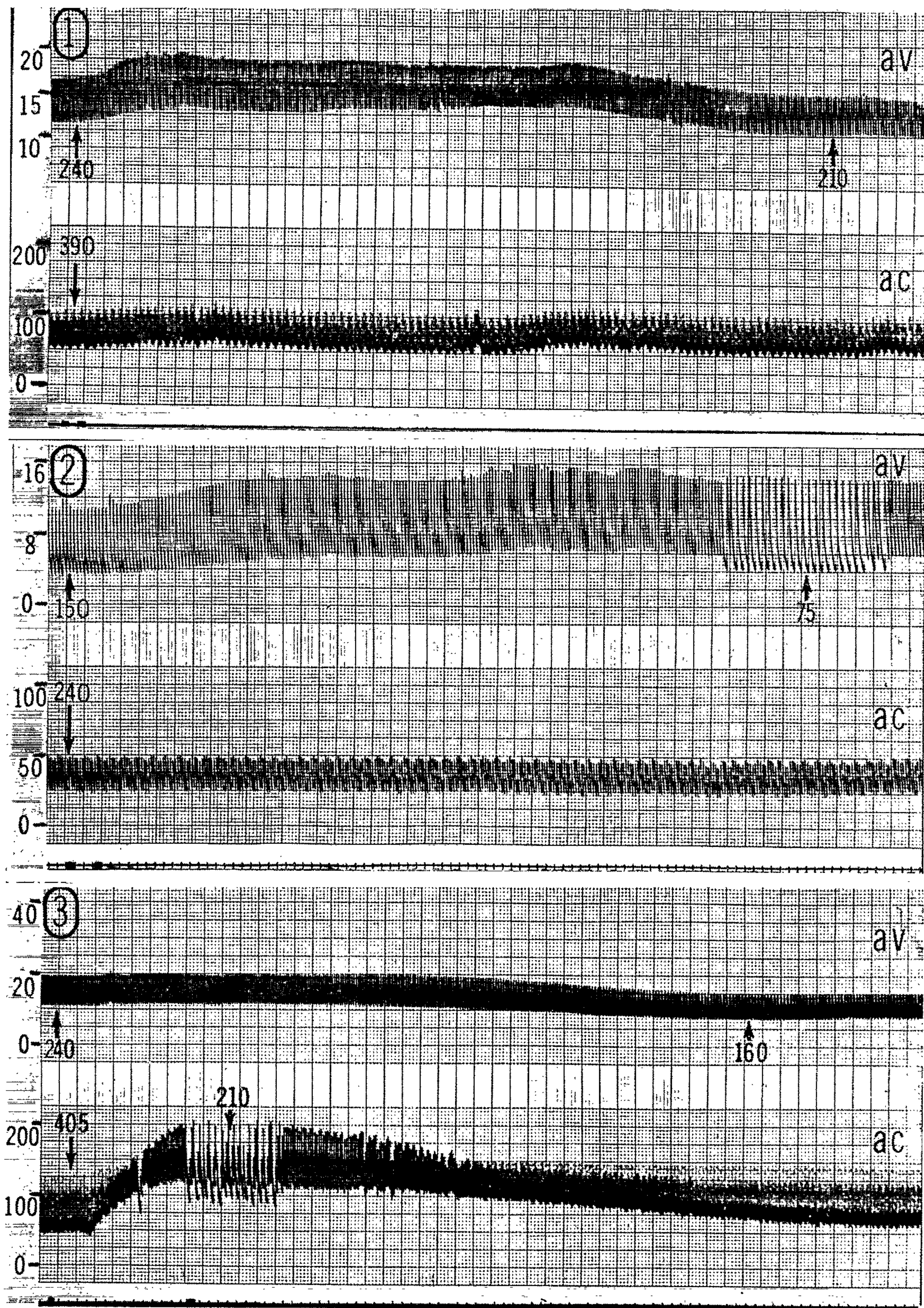
On observe toujours un certain décalage dans le temps entre la réponse de la mère et celle du fœtus lorsque l'adrénaline est administrée à la mère. Ceci indique une certaine indépendance hémodynamique du fœtus vis-à-vis de sa mère. La pression artérielle mesurée chez un Cobaye donné dans l'artère carotide (diamètre : 1,1 mm), l'artère utérine (diamètre : 0,45 mm) et une artère segmentaire de gros calibre (diamètre : 0,7 mm) atteint respectivement pour les pressions systoliques et diastoliques : 90/50, 31/24, 22/20 mm de mercure. Une zone de « basse pression » sanguine est constituée au voisinage du placenta. Elle amortit à ce niveau les fluctuations de la pression artérielle maternelle.

Explication des Planches.

Fig. 1. — Ratte gestante de 19 jours : le fœtus est hors de l'utérus, dans les annexes fœtales. Injection dans le fœtus (0,2 µg). La pression artérielle fœtale s'élève; le rythme cardiaque s'abaisse; la pression différentielle finale se réduit. Dans cette figure et les suivantes : les nombres accompagnés d'une flèche indiquent le rythme du cœur; a. v., artère vitelline; a. c., artère carotide maternelle; échelle en millimètres de mercure.

Fig. 2. — Cobaye gestante de 37 jours : le fœtus est hors de l'utérus dans la vésicule amniotique; injection dans le fœtus (0,4 µg). La pression artérielle fœtale s'élève, puis le rythme cardiaque décroît.

Fig. 3. — Ratte gestante de 20 jours : fœtus *in utero*; injection dans la mère (6,4 µg). La pression artérielle fœtale et la pression différentielle baissent de même que le rythme cardiaque.


1
20
15
10
240
210
av
200
390
ac
100
0
2
16
8
0
150
75
av
100
240
ac
50
0
3
40
av
20
0
240
160
210
200
405
ac
100
0

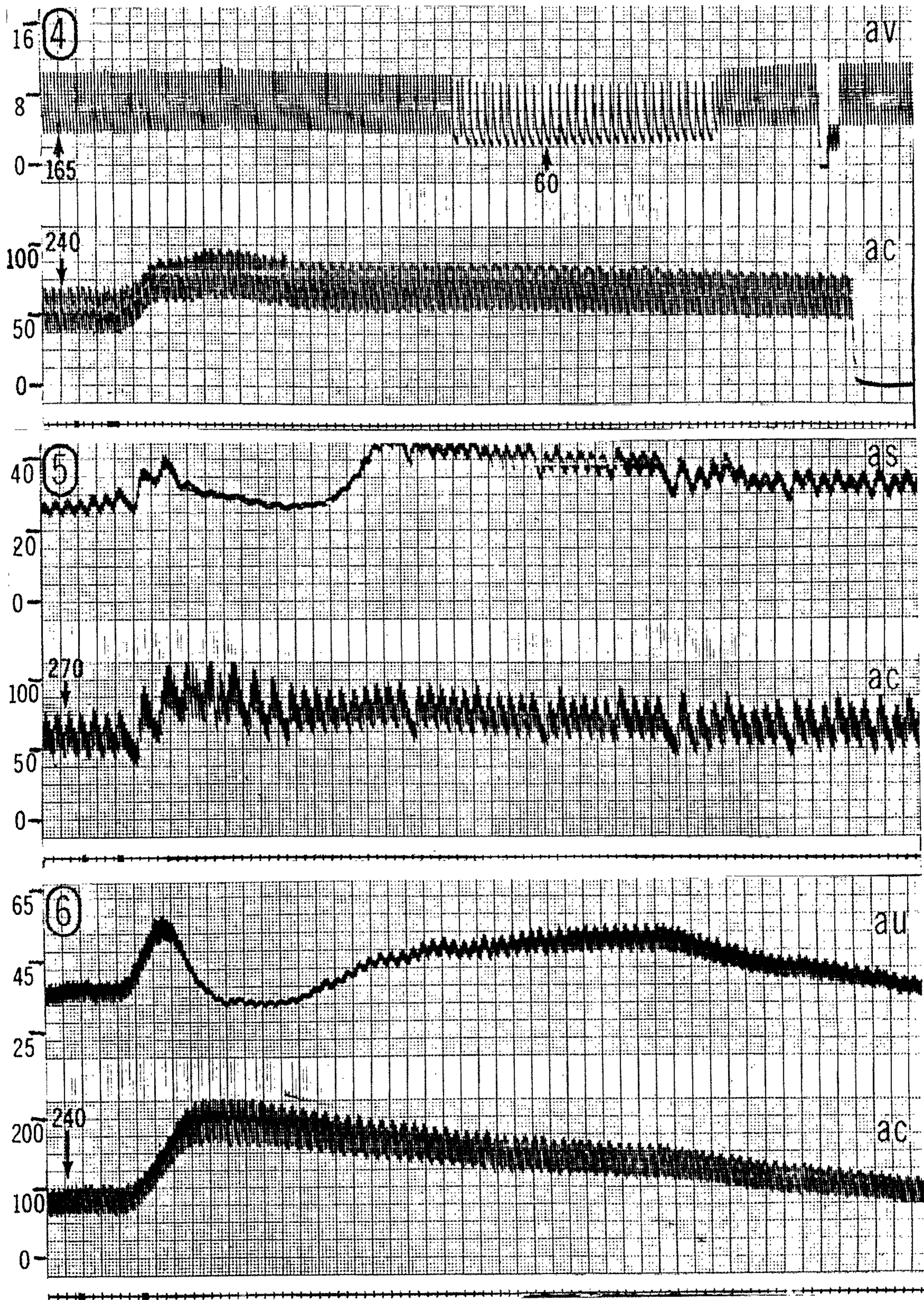

4
16
8
0
165
60
av
100
50
0
240
ac
5
40
20
0
as
100
50
0
270
ac
6
65
45
25
au
200
100
0
240
ac

Fig. 4. — Cobaye gestante de 37 jours, la même qu'à la figure 2 : injection dans la mère (0,8 μg). Le rythme cardiaque fœtal baisse. Une légère surcompensation de la pression se produit ensuite.

Fig. 5. — Cobaye gestante de 53 jours : injection dans la mère (0,77 μg). La pression s'élève d'abord dans l'artère segmentaire (a. s.) comme dans l'artère carotide (a. c.), puis elle s'abaisse tandis que la pression différentielle s'annule. Celle-ci reparaît tandis que la pression systolique et diastolique s'élève de nouveau.

Fig. 6. — Cobaye gestante de 61 jours : injection dans la mère (3,09 μg). L'élévation de pression qui s'est manifestée dans la circulation générale maternelle est absorbée au niveau de l'artère utérine (a. u.). Le phénomène se déroule comme à la figure 5, mais il exige une dose supérieure.

De plus, à partir d'un certain seuil, les artères segmentaires larges (*fig.* 5) et pour des doses plus fortes l'artère utérine (*fig.* 6) réagissent à des injections d'adrénaline par une vasodilatation qui absorbe partiellement l'élévation de pression systolique et diastolique et la pression différentielle. Le fœtus semble ainsi temporairement mis à l'abri de certains troubles circulatoires survenant chez la mère.

Notre étude préliminaire montre qu'il est possible de mesurer la pression artérielle fœtale des Rongeurs dans de bonnes conditions physiologiques, moyennant certaines précautions opératoires élémentaires. La pression artérielle du fœtus peut être étudiée parallèlement à celle de la mère. L'injection de substances vasoactives dans la circulation maternelle ou fœtale permet d'observer la sensibilité fœtale à ces substances, d'étudier le passage transplacentaire de celles-ci et de préciser la physiologie circulatoire du fœtus de Mammifères, d'accès si difficile.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Martine Muffat-Joly.

(2) A. C. Dornhorst et I. M. Young, *J. Physiol.*, London, 118, 1952, p. 282-288.

(3) A. Jost, C. Petter, G. Duval, J. P. Maltier et J. Roffi, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3086.

(4) J. D. Martin et I. M. Young, *J. Physiol.*, London, 152, 1960, p. 1-13.

(5) R. W. Beard, *Brit. Med. J.*, 1962, p. 443-446.

(6) M. Panigel, *Amer. J. Obst. Gynecol.*, 84, 1962, p. 1664-1683.

(*Institut d'Embryologie du Collège de France et du C. N. R. S., Nogent-sur-Marne, Seine* et *Laboratoire de Physiologie du Placenta, I.N.S.E.R.M., Hôpital Saint-Antoine, Paris, 12e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence d'une membrane péritrophique chez un insecte suceur de sève*, Cicadella viridis *L.* (Homoptera, Jassidae). Note (*) de MM. **Jean Gouranton** et **Pierre-L. Maillet** [1], transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Une membrane péritrophique contenant des protéines, de la chitine, des mucopolysaccharides est présente dans l'intestin moyen de *Cicadella viridis* L. Par certains de ses caractères histochimiques et par sa structure fine, elle ressemble au revêtement de la surface épithéliale de l'intestin de certains Mammifères.

Introduction. — La membrane péritrophique (M. P.) a longtemps été considérée comme absente chez les Insectes à nourriture liquide, un tel régime ne nécessitant pas une protection mécanique de l'épithélium de leur intestin moyen. Ainsi, des Ouvrages classiques [Wigglesworth [2]] font état de cette absence chez les Hémiptères et chez les Lépidoptères adultes.

Or, Waterhouse [3] a démontré l'existence d'une membrane contenant de la chitine chez beaucoup d'adultes de Lépidoptères, ainsi que d'un grand nombre de Diptères Nématocères ou Brachycères orthoraphes, chez lesquels on pensait qu'elle faisait défaut également. Sutton [4] l'observe chez les *Corixidae* dans le groupe des Hémiptères.

Il est probable que de telles contradictions soient dues à l'existence de plusieurs types de M. P. Celle-ci peut être secrétée par quelques cellules de la région antérieure de l'intestin moyen ou être produite par tout l'épithélium du médiintestin. Des lambeaux de la membrane, observés au microscope électronique, se montrent constitués, le plus souvent, d'un grillage fibrillaire rigide recouvert d'un film amorphe [Waterhouse [5]]. Chez quelques insectes cependant [*Bombyx*, Huber [6]; *Peridroma*, Martignoni [7]; *Glossina*, Huber [8]; *Scaptia*, Waterhouse [3]], le réseau fait défaut et les fibrilles sont disposées sans ordre dans la substance amorphe.

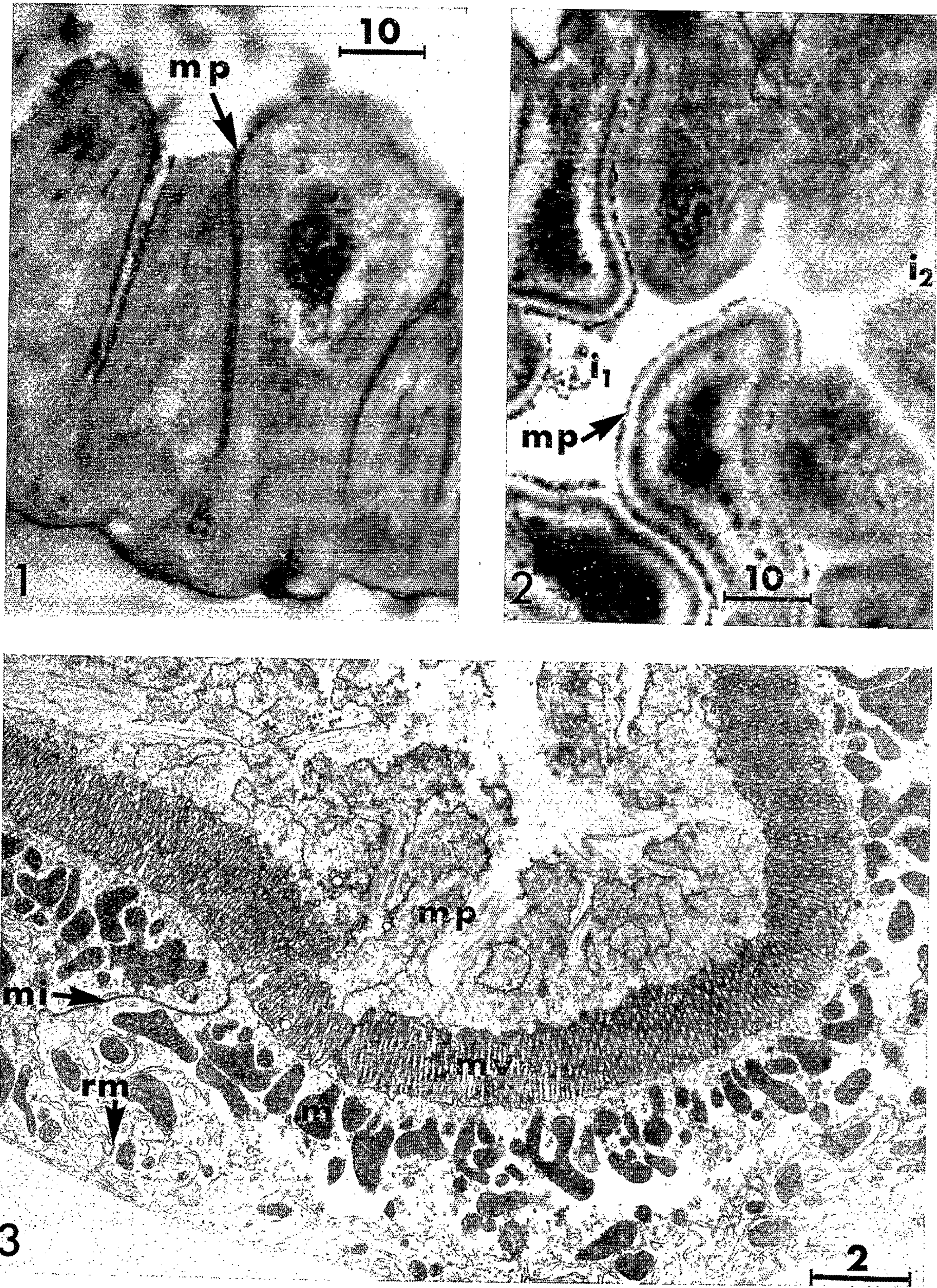
Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe dans l'intestin moyen. Coloration : bleu Alciantrioxyhématéine ferrique. m. p., membrane péritrophique.

Fig. 2. — Région de passage entre les deux portions de l'intestin moyen. Coloration : bleu de toluidine. i 1, région initiale; i 2, région terminale dépourvue de membrane péritrophique.

Fig. 3. — Région intercellulaire de l'épithélium, observée au microscope électronique. m, mitochondrie; m. i., membrane intercellulaire; m. p., membrane péritrophique; m. v., microvillosités; r. m., replis de la membrane basale. (G × 80 50).


10
mp
1
i2
i1
mp
10
2
mp
mi
mv
rm
3
2

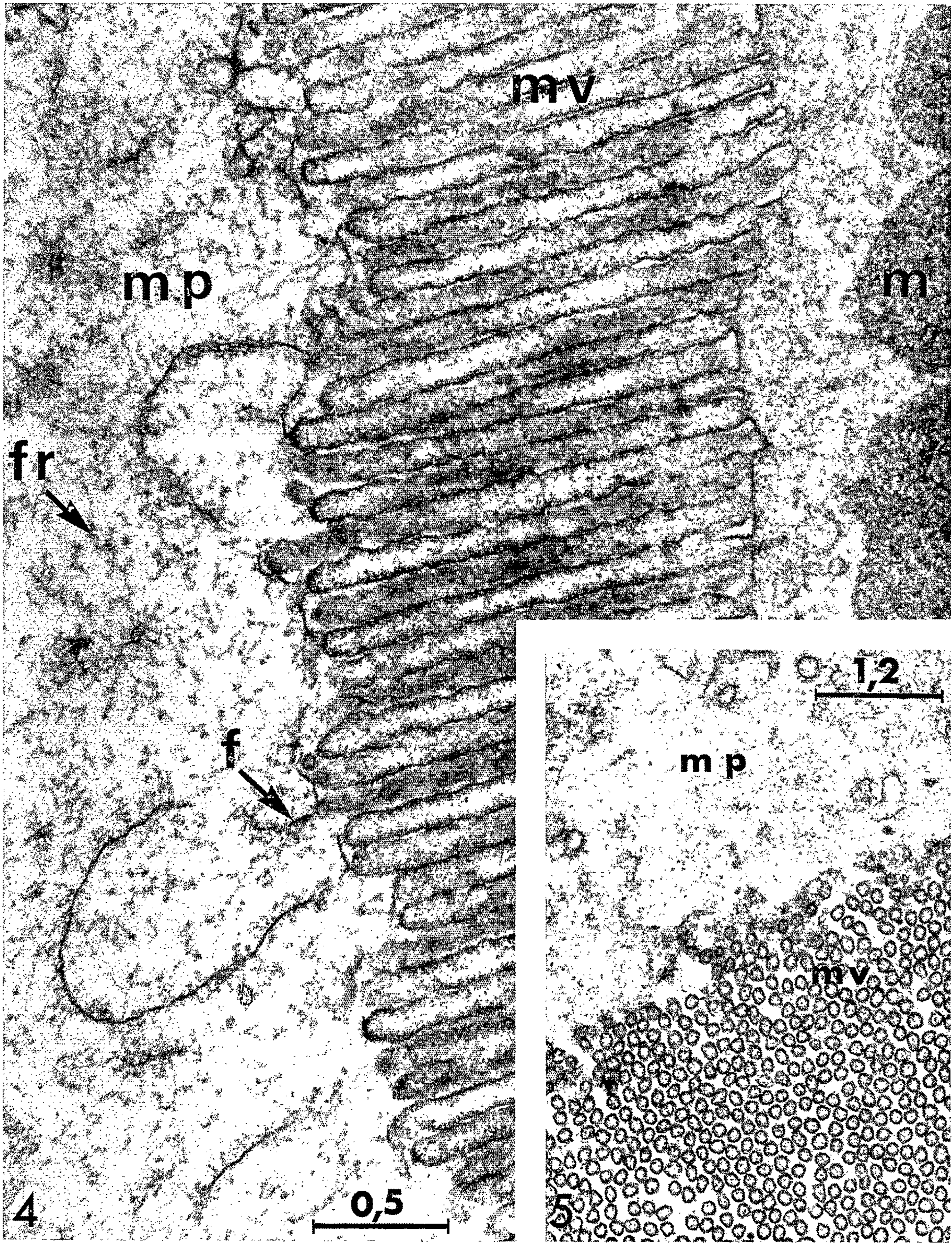

mv
mp
m
fr
f
4
0,5
1,2
mp
mv
5

Planche II.

Fig. 4. — Détail de la figure 3. f., fibre; fr., filaments ramifiés; m., mitochondrie; m. p., membrane péritrophique; m. v., microvillosités. (G × 45 000.)

Fig. 5. — Coupe transversale au niveau de la bordure en brosse. m. p., membrane péritrophique; m. v., microvillosités. (G × 19 200.)

Nous avons abordé le problème chez un insecte suceur de sève, *Cicadella viridis* L. du groupe des Homoptères.

Matériel et méthodes. — Pour l'étude histochimique les tubes digestifs, disséqués en chambre froide, sont fixés dans le Carnoy sans chloroforme (éthanol acétique, 3.1) et le Gendre.

Les glucides sont recherchés par les réactions au PAS et de Bauer, avec tests à l'amylase salivaire. Les glucides à fonction acidique, sont reconnus par le bleu de toluidine et le bleu Alcian avec tests à l'hyaluronidase, la pyocyanine et test de blocage par méthylation, suivi ou non de saponification.

L'étude des protéines est abordée par les réactions à l'alloxane-Schiff et à la ninhydrine-Schiff avec test de blocage par acétylation, suivi ou non de saponification.

Le test du chitosane est utilisé pour détecter la chitine.

Pour l'observation au microscope électronique les fragments de tubes digestifs sont fixés pendant 1 h au tétroxyde d'osmium à 2 % dans un tampon au cacodylate à pH 7,2. Les coupes sont colorées à l'acide phosphotungstique.

Observations. — L'intestin moyen de *Cicadella viridis* forme une boucle puisque la partie postérieure vient en contact intime avec une expansion de l'extrémité antérieure constituant une « chambre filtrante », dont l'étude fera l'objet d'un prochain travail. Deux régions totalement différentes constituent les branches aller et retour de cette boucle médi-intestinale.

Dans toute la portion initiale, exception faite de la partie qui entre dans la constitution de la chambre filtrante, les cellules sont revêtues, côté lumière, par une bordure se colorant intensément au bleu Alcian (*fig.* 1) et donnant une forte métachromasie au bleu de toluidine (*fig.* 2). Cette couche de mucopolysaccharide d'épaisseur variable repose sur la bordure en brosse qui, dépourvue de RNA, forme une bande non colorée au bleu de toluidine (*fig.* 2).

Dans la portion terminale de la boucle, aucune structure ne recouvre la bordure en brosse des cellules (*fig.* 2).

La coloration au bleu Alcian et la métachromasie disparaissent par méthylation et ne sont pas rétablies par saponification. Il s'agit donc d'un mucopolysaccharide acide sulfaté et l'hyaluronidase ou la pyocyanine

demeurent sans action. La présence de groupes sulfates explique pourquoi cette membrane retient si facilement des colorants basiques comme la pyronine. Des coupes, préalablement traitées par la ribonucléase, démontrent que le RNA n'est pas en cause.

La membrane est fortement PAS-positive, ainsi d'ailleurs que la bordure en brosse. Elle contient des protéines car des radicaux NH_2 sont mis en évidence par les réactions à la ninhydrine-Schiff et à l'alloxane-Schiff. La coloration disparaît par acétylation et reparaît par saponification.

La dissection de cette membrane s'avère très délicate. Des lambeaux obtenus en grattant la surface épithéliale de la région dilatée, située sous la chambre filtrante, donnent des résidus membraneux insolubles à chaud dans la potasse concentrée et colorables par le lugol. On peut donc penser que la membrane contient de la chitine.

Les images obtenues au microscope électronique nous précisent les dimensions de la couche polysaccharidique. Alors que son épaisseur moyenne correspond à la longueur des microvillosités (1,5 à 2 μ) dans la partie dilatée située sous la chambre, elle augmente nettement dans le segment suivant (*fig.* 3). Des fibres prennent naissance au sommet des microvillosités et sont disposées, sans ordre, dans une masse de frêles filaments ramifiés (*fig.* 4). Ces filaments, nombreux entre les sommets des microvillosités, ne s'observent plus dès qu'on s'enfonce dans la bordure en brosse (*fig.* 5). L'observation de coupes transversales (*fig.* 5) et l'examen de lambeaux de cette couverture directement portés sur grilles et ombrés au carbone, ne nous ont montré aucune disposition fibrillaire particulière.

Discussion et conclusion. — Licent ([9]) a déjà observé une bordure colorable par la vésuvine dans l'intestin moyen de *Philaenus spumarius* L. (*Homoptera Cercopidae*). L'absence de stries ne l'invite pas à la prendre pour une bordure en brosse. Pesson ([10]) observe une réaction PAS-positive sur la surface épithéliale de l'intestin moyen de la larve du même animal. Il l'interprète comme une bordure en brosse ou une partie apicale gonflée des cellules.

Chez *Cicadella viridis* L., la présence de chitine, de protéines et de mucopolysaccharides nous conduit à lui donner le nom de *membrane péritrophique* [Demets et Jeugniaux ([11])].

Exception faite pour la chitine, les caractères histochimiques de cette membrane péritrophique sont les mêmes que ceux mis en évidence par Ito ([12]) dans le revêtement des microvillosités d'intestin de Mammifères; tous deux présentent notamment le caractère PAS-positif. Sauf l'héparine monosulfurique, qui n'est évidemment pas en cause, aucun glucide sulfaté, actuellement connu, n'est PAS-positif (Lison ([13])]. Il s'agit peut-être alors d'un mucopolysaccharide sulfaté PAS-positif encore inconnu, ou encore d'un mélange d'un polysaccharide sulfaté PAS-négatif et d'une mucoprotéine neutre PAS-positive. Il est possible que, dans la membrane péritrophique, la chitine participe également à cette réaction PAS-positive.

Sur le plan structural, le revêtement intestinal des Mammifères, examiné au microscope électronique [Fawcett ([14])], présente de même une structure semblable à la masse filamenteuse que nous avons décrite dans la membrane péritrophique de *Cicadella viridis*.

Il ne semble donc pas qu'il y ait de grandes divergences entre ces deux formations. Le rôle qu'on attribue à ce revêtement dans l'absorption, chez les Mammifères, est probablement le même chez *Cicadella viridis* où sa présence se limite précisément à la partie d'intense activité digestive.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) Avec la collaboration de Mlle G. Boguais, biologiste adjointe et de M. B. Morille, aide technique.

([2]) V. B. WIGGLESWORTH, *The principles of Insect Physiology*, Methuen, London, 1950.
([3]) D. F. WATERHOUSE, *Australian J. Zool.*, 1, 1953, p. 299-318.
([4]) M. F. SUTTON, *Proc. Zool. Soc. London*, 121, 1951, p. 465-479.
([5]) D. F. WATERHOUSE, *Ann. Rev. Entomol.*, 2, 1957, p. 1-18.
([6]) W. HUBER, *Arch. Anat. Histol. et Embryol.*, 33, 1950, p. 1-20.
([7]) M. E. MARTIGNONI, *Mitt. Schweizerischen Entomol. Ges.*, 25, 1951, p. 107-110.
([8]) W. HUBER, *Mitt. Schweizerischen Entomol. Ges.*, 27, 277-279.
([9]) E. LICENT, *Recherches d'anatomie et de physiologie comparées sur le tube digestif des Homoptères supérieurs.* (*Thèse*, Fac. Sc. Nancy, 1912).
([10]) P. PESSON, *Boll. Lab. Zool. Agrar.* « *Filippo Silvestri* » Portici, 33, 1955, p. 341-349.
([11]) R. DEMETS et CH. JEUGNIAUX, *Arch. inter. Physiol. et Biochim.*, 70, 1962, p. 93-96.
([12]) S. ITO, *Anat. Rec.*, 148, 1964, p. 294.
([13]) L. LISON, *Histochimie et Cytochimie animales. Principes et méthodes*, Gauthier-Villars, Paris, 1960.
([14]) D. W. FAWCETT, *J. Histochem. Cytochem.*, 13, 1965, p. 75-91.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Stimulation de la ponte d'*Acrolepia assectella *Zell. par la présence de la plante hôte.* Note (*) de Mlle **Lisette Cadeilhan**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreux auteurs ont montré que des informations provenant de la plante hôte conditionnent la prise de nourriture chez les Insectes phytophages. Des informations du même type conditionnent souvent le choix du lieu de ponte.

De plus, chez de nombreuses espèces, l'émission des œufs ne peut s'effectuer qu'en présence de la plante hôte, bien que l'adulte ne s'alimente pas aux dépens de cette dernière.

Chez *Acrolepia assectella* Zell., l'émission en l'absence d'Alliacée, est exceptionnelle. Les expériences ont permis d'examiner le rythme d'émission et les nombres d'œufs et de pondeuses en fonction de la fréquence de la présence de la plante hôte (*Allium porrum* L.). Les observations ont été faites sur des femelles ayant eu en permanence des plantes hôtes et des femelles placées seulement 1 jour sur 3 en présence de poireaux.

Techniques. — L'étude a porté sur des couples formés dès l'éclosion par des individus isolés et placés dans des enceintes cylindriques de 1900 cm^3 dans chacune desquelles poussait un poireau de 15 cm de haut. Les adultes étaient alimentés avec de l'eau miellée.

Tous les couples étaient soumis à une température constante de 26°C et à une photopériode de 9 h de lumière, 15 h d'obscurité.

Résultats. — 1. *Durée de la période de ponte.* — Le relevé des dates de la dernière ponte fournit les données suivantes :

	Nombre de femelles.	Date moyenne de la dernière ponte.	Écart type.
Présence continue de poireaux.......	20	11,65	2,97
Présence de poireaux 1 jour sur 3.....	21	13,09	4,39

2. *Fécondité des 14 premiers jours.* — L'analyse de l'effectif total pondu pendant cette période se présente comme suit :

	Nombre de femelles.	Ponte moyenne.	Écart type.
Présence continue de poireaux.......	20	233	93,17
Présence de poireaux 1 jour sur 3.....	21	78	59,21

— La répartition en classes des femelles en fonction du total des œufs pondus est la suivante :

Présence continue de poireaux :

Nombre d'œufs....................	116	233	349	465	581
Nombre de femelles................	2	7	9	2	0

Présence de poireaux 1 jour sur 3 :

Nombre d'œufs	39	78	117	156	195	234
Nombre de femelles	9	2	3	4	3	0

— La comparaison des effectifs de ponte les jours sans poireaux pour les femelles soumises à la fréquence 1/3, par rapport à l'effectif de ponte moyen, s'exprime de la manière suivante :

Groupe 1 :
Pontes supérieures à 78 œufs .... 10 femelles ont émis 1344 œufs dont 344 en absence de poireaux

Groupe 2 :
Pontes inférieures à 78 œufs .... 11 femelles ont émis 311 œufs dont 49 en absence de poireaux

3. *Rythme de ponte les 14 premiers jours.* — L'étude du rythme de ponte laisse apparaître les résultats suivants :

	Nombre de femelles.	Nombre moyen de jours sans émission.	Écart type.
Présence continue de poireaux	20	0,800	1,62
Présence de poireaux 1 jour sur 3	21	3,857	1,86

— La distribution des émissions les jours sans poireaux (nombre total 9) pour les femelles soumises au rythme 1/3 est la suivante :

Nombre de jours de ponte sans poireaux	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nombre de femelles pondeuses	9	4	1	2	5	0	0	0	0	0
% d'œufs pondus en absence de poireaux	0	30,88	11,82	60,12	49,21	—	—	—	—	—

4. *Jour de la ponte la plus importante :*

	Nombre de femelles.	Jour moyen de la ponte la plus importante.	Écart type.
Présence continue de poireaux	20	3,35	2,37
Présence de poireaux 1 jour sur 3	21	5,85	2,92

Discussion. — En présence continue de poireaux, 95 % des femelles ont terminé leur ponte le 14e jour; 99,59 % des œufs sont émis à cette date.

— En présence de poireaux 1 jour sur 3, 57 % ont terminé leur ponte le 14e jour; 88,59 % des œufs sont émis à cette date.

— La durée de la période de ponte est légèrement prolongée pour les femelles qui sont en présence de poireaux 1 jour sur 3 (courbe 1).

— Par contre, la fécondité de ces femelles est très réduite par rapport à celles qui sont en présence continue de poireaux (fécondité environ 3 fois moins importante).

— La répartition en classes par fécondités (courbe 2) montre que :

a. Les femelles en présence continue de poireaux constituent apparemment une population homogène, unimodale (chaque intervalle de classe est calculé à partir de la fécondité moyenne).

b. Par contre, les femelles pourvues en plante hôte 1 jour sur 3 se répartissent en deux groupes par rapport à la fécondité moyenne de ces femelles qui est de 78 œufs. La comparaison de ces deux groupes montre que les femelles à très faible ponte (inférieure à 78 œufs) émettent significativement moins d'œufs les jours sans poireaux ($t = 3,19$).

— Le rythme de ponte des femelles en présence continue de poireaux est tel qu'elles émettent des œufs à peu près tous les jours, tandis que celles qui sont pourvues en plante hôte 1 jour sur 3 pondent surtout le jour de la présence du poireau, et les deux jours suivants, en absence de plante hôte,

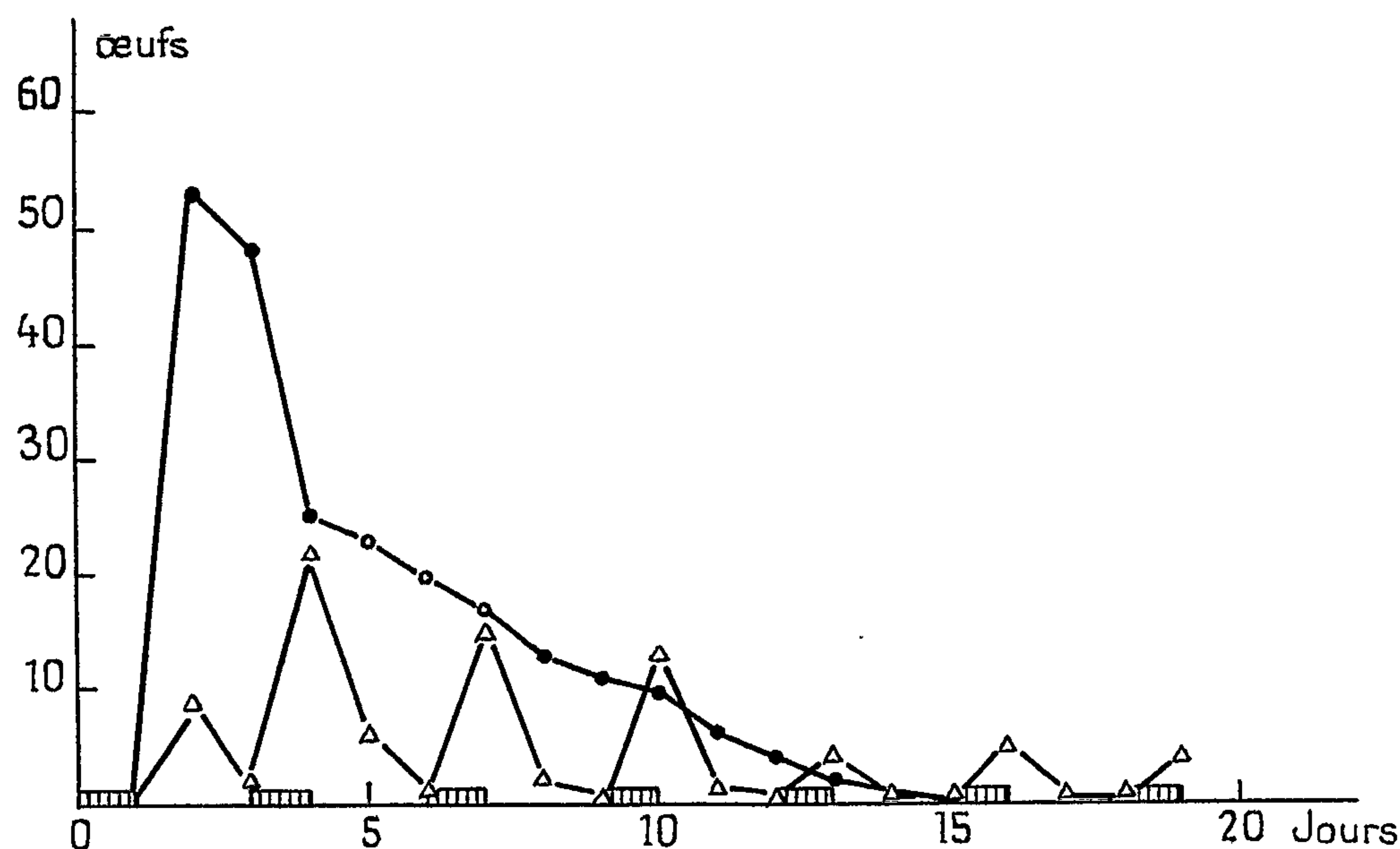


Fig. 1.

Courbe 1. — Courbe de ponte d'*Acrolepia assectella*.
——●—— femelles en présence continue de poireaux;
——△—— femelles en présence de poireaux 1 jour sur 3
(présence du poireau).

la ponte subit une chute brutale. Cependant, ces jours-là, 30 % du total des œufs sont émis sur divers supports.

— Les pourcentages de femelles pondant les 1er, 4e, 7e jours, etc. (jours de présence des poireaux dans les deux cas) sont les mêmes.

— Enfin le jour de la ponte la plus importante est retardé lorsque la présence de la plante hôte est réduite.

Conclusion. — La fécondité d'*Acrolepia assectella* est influencée par la présence de la plante hôte qui stimule l'émission des œufs.

Les femelles qui sont en présence continue du stimulant pendant la période expérimentale émettent une quantité d'œufs importante.

Une réduction de la fréquence du stimulant aboutit à une baisse du nombre d'œufs. Mais, chaque fois qu'elles sont stimulées, ces femelles

répondent à la stimulation dans les mêmes proportions que celles qui sont en présence continue du stimulant.

Alors que les femelles en présence continue du stimulant répondent d'une façon homogène, celles stimulées 1 jour sur 3 se répartissent en deux catégories : les unes à seuil de stimulation élevé, les autres à seuil de stimulation plus bas; mais, même chez ces dernières, les œufs sont moins

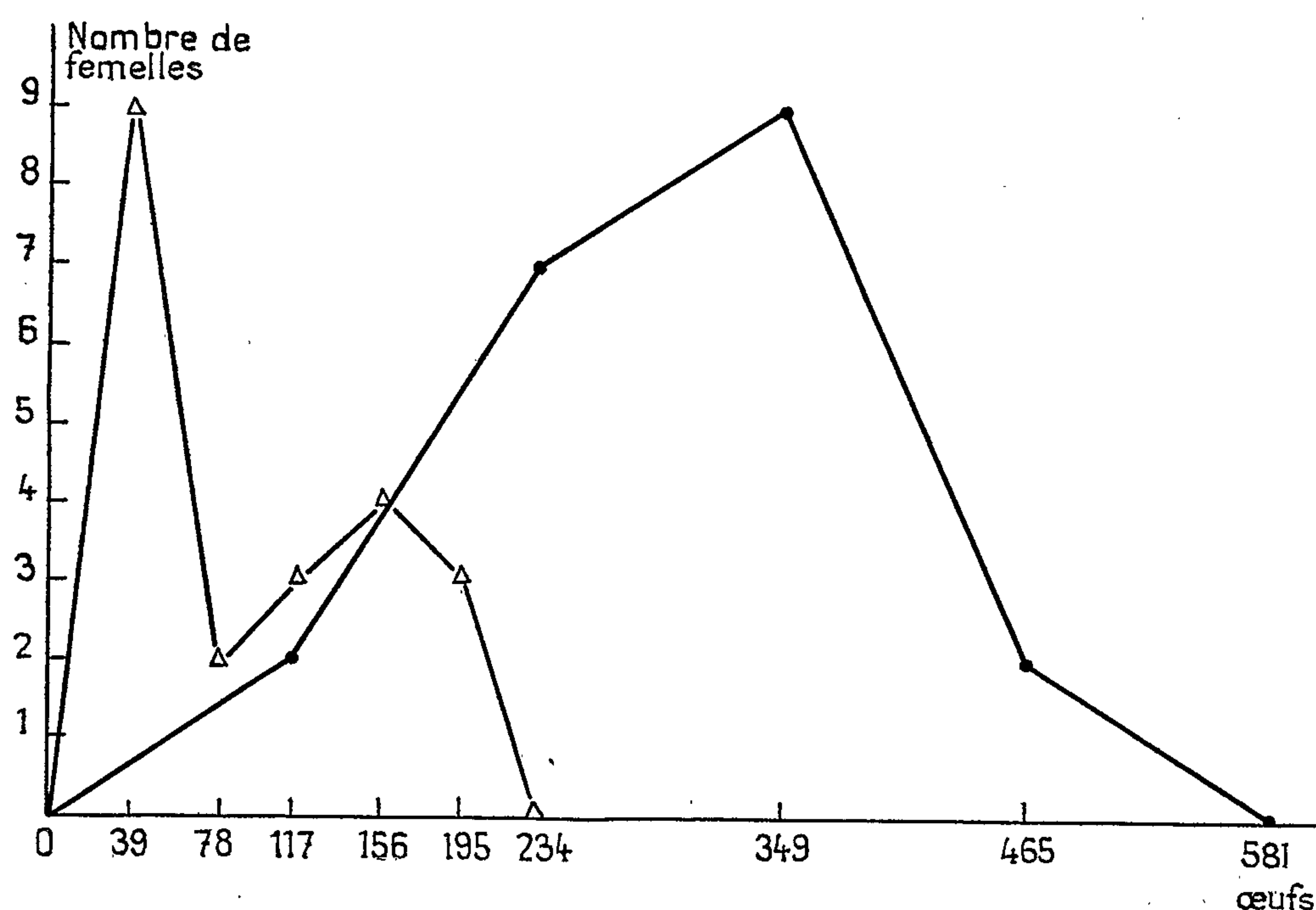


Fig. 2.

Courbe 2. — Répartition en classes des femelles en fonction de l'effectif pendu.
——●—— femelles en présence continue de poireaux;
——△—— femelles en présence de poireaux 1 jour sur 3.

nombreux que le nombre moyen de ceux obtenus en présence continue du stimulant.

Chez *Acrolepia assectella*, la stimulation de la ponte par la plante hôte est donc importante comme chez d'autres Insectes (*Diadromus sp.*, *Acanthoscelides obtectus* Say, *Phthorimæa ocellatella* Boyd., *Oscinella frit* L.) et les différences individuelles de réaction à ce stimulus correspondent à celles observées chez certains Insectes (*Diadromus sp.*, *Acanthoscelides obtectus* Say).

Ces faits montrent que l'intégration des stimulations sensorielles est un phénomène fréquent ayant une grande importante chez de nombreux Insectes. Les différences intraspécifiques mises en évidence peuvent avoir des conséquences sur la dynamique et l'évolution qualitative de la population.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Collège Scientifique Universitaire, Tours, Indre-et-Loire.)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Position de l'axe achromatique dans l'œil théorique désaccommodé.* Note (*) de M. **Romuald Jóźwicki**, présentée par M. Alfred Kastler.

Pour l'œil théorique nous avons calculé la position de l'axe achromatique et nous avons démontré que cet axe est déplacé de 0,36 mm du côté du nez par rapport au centre de la pupille d'entrée de l'œil.

L'axe optique de l'œil, si pratique dans les considérations théoriques, n'est pas défini avec assez de précision; d'autre part, il ne présente pas d'intérêt pratique parce que la fovéa n'est pas sur l'axe. Dans certains cas, il est plus commode de considérer l'axe achromatique ([1]) qui est défini par la demi-droite passant par un point de fixation et le point de la pupille d'entrée de l'œil pour lequel il n'y a pas de chromatisme apparent de grandeur.

La présente Note est une tentative de recherche d'une règle générale donnant le déplacement de la position de l'axe par rapport au centre de la pupille.

Si nous considérons le système optique de l'œil comme un système centré avec p surfaces sphériques en désignant par :

w et w', angles de champ (objet et image);

$\delta s'$, aberration chromatique longitudinale;

$\delta l'_p/l'_p$, aberration chromatique de grandeur;

$\delta A/l'_p$, chromatisme apparent de grandeur (sur la rétine);

l'_p, grandeur de l'image après p surfaces;

n_i, indice de réfraction entre les surfaces i et $i+1$;

n_0, indice de réfraction de l'espace-objet;

nous aurons

$$\frac{\delta A}{l'_p} = \frac{\delta l'_p}{l'_p} + \frac{\delta s'_p \cdot w'_p}{l'_p}. \tag{1}$$

Par comparaison avec les équations (11), p. 23 et (22), p. 224 de la référence ([2]) pour $\delta l_1 = 0$ et comme $w'_p = l'_p/(t'_p - s'_p)$ et $\delta l'_p/l'_p = \delta M/M$ nous obtiendrons finalement

$$\frac{\delta A}{l'_p} = \sum_{i=1}^{p} \frac{L_i}{K_i - L_i} \Delta \frac{\delta n_i}{n_i}, \tag{2}$$

où K_i et L_i sont les invariants d'Abbe respectivement pour deux rayons auxiliaires I et II. Nous considérons comme premier rayon, le rayon issu du point d'intersection du plan objet avec l'axe optique, et comme deuxième rayon, le rayon issu d'un point du plan objet situé hors de l'axe optique passant par le centre de la pupille d'entrée du système (à ne pas confondre

avec la pupille de l'œil),

$$\Delta \frac{\delta n_i}{n_i} = \frac{\delta n_i}{n_i} - \frac{\delta n_{i-1}}{n_{i-1}}.$$

Pour déterminer la situation de l'axe achromatique, il sera encore nécessaire de chercher une relation entre un accroissement de chromatisme apparent de grandeur $[\Delta(\delta A/l'_p)]$ et un déplacement du deuxième rayon auxiliaire (Δt_1) qu'on tire de (2),

$$(3) \qquad \Delta \frac{\delta A}{l'_p} = \Delta t_1 \sum_{i=1}^{p} \frac{K_i}{(K_i - L_i)^2} \frac{n_i \alpha_{t,i}}{t'^2_i} \Delta \frac{\delta n_i}{n_i}$$

parce que

$$\Delta L_i = \Delta \left[n_i \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{t'_i} \right) \right] = \frac{n_i \alpha_{t,i}}{t'^2_i} \Delta t_1,$$

où $\alpha_{t,i}$ est le grandissement longitudinal du système composé des surfaces 1, 2, ..., i pour le deuxième rayon.

Pour l'œil théorique ([3]) (I, p. 52) et pour les indices de réfraction des milieux oculaires admis dans le tableau II ([3]) (III, p. 13) à l'aide de (2) en posant $\delta n = n_F - n_C$ nous avons calculé le chromatisme de grandeur apparent pour l'œil désaccommodé $(s_1 = \infty)$ et le deuxième rayon auxiliaire perpendiculaire à la surface de la cornée $(t_1 = 7{,}8$ mm). La dernière condition est choisie parce que la puissance de la cornée est beaucoup plus grande que la puissance des autres surfaces de l'œil. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Surface.	s'_i.	t'_i.	K_i.	L_i.	$\Delta \frac{\delta n_i}{n_i}$.	$\frac{L_i}{K_i - L_i} \Delta \frac{\delta n_i}{n_i}$.
1	28,4842	7,8000	0,12821	0	0,004865	0
2	30,9652	7,2749	0,16256	0,02192	−0,000080	−0,00000125
3	25,3538	4,3740	0,08321	−0,18543	0,001131	−0,00078068
4	16,5966	0,3506	−0,30317	−4,03379	−0,001201	0,00129859
					$\sum$	0,00051666

Pour $w = 5^{\circ}$, le chromatisme de grandeur apparent dans l'espace-objet sera $\delta w = 9'',3$.

Pour compenser le chromatisme calculé, il faut effectuer la somme dans l'équation (3). Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Surface.	$\frac{K_i}{(K_i - L_i)^2}$.	$\frac{n_i \alpha_{t,i}}{t'^2_i}$.	$\frac{K_i}{(K_i - L_i)^2} \Delta \frac{\delta n_i}{n_i} \frac{n_i \alpha_{t,i}}{t'^2_i}$.
1	7,8000	0,016437	0,0006237
2	8,2179	0,019025	−0,0000125
3	1,1530	0,056408	0,0000736
4	−0,0218	7,71662	0,0002019
		$\sum$	0,0008867

D'après (3), le déplacement du deuxième rayon auxiliaire sera

$$\Delta l_1 = \frac{-\Delta \frac{\partial A}{l'_p}}{\sum} = -0,58 \text{ mm},$$

donc la situation approximative de l'axe achromatique sera déterminée par

$$l_a \approx l_1 + \Delta l_1 = 7,22 \text{ mm}.$$

En calculant encore une fois le chromatisme de grandeur apparent pour la position du deuxième rayon $l_1 = 7,22$, nous aurons $\partial A/l'_p = -0,00000726$ et donc $\partial w = -0'',13$.

Ce chromatisme est très faible; par interpolation linéaire nous obtenons finalement

$$l_a = 7,228 \text{ mm}.$$

Ainsi l'axe achromatique passe presque exactement par le point nodal objet distant du sommet de la cornée de 7,2 mm.

Cette condition implique qu'indépendamment de la distance du point de fixation de l'observateur en vision fovéale, nous avons

$$|w| = |\alpha|,$$

où α est l'angle entre l'axe visuel et l'axe optique de l'œil.

Parce que la position de la pupille d'entrée de l'œil par rapport au sommet est 3,04 mm ([3]) (I, p. 57) et que la fovéa se trouve du côté temporal, le déplacement de l'axe achromatique par rapport au centre de la pupille, mesuré perpendiculairement à l'axe visuel, dans la direction du nez sera

$$y_a = (7,23\text{-}3,04) \sin\alpha = 4,19 \sin\alpha.$$

Pour $\alpha = 5^{\circ}$ (moyenne), $y_a = 0,36$ mm.

La vérification expérimentale de cette Note sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) A. Ivanoff, *Les aberrations de l'œil*, R. O., Paris, 1953.
([2]) Born et Wolf, *Principles of Optics*, Londres, 1959.
([3]) Y. Le Grand, *Optique physiologique*, Paris, I, 1952; II, III, 1956.

(*École Polytechnique, Varsovie, Pologne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Production* in vitro *d'androgènes par l'ovaire de la Ratte stérile.* Note (*) de MM. **Jorge Rosner, Guy Poumeau Delille, Juan H. Tramezzani** et **Daniel Cardinali**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de testostérone à la ratte avant le 5e jour de la vie entraîne la stérilité. L'ovaire stérile adulte, incubé avec de la prégnenolone-4-C_{14} en transforme 80,3 % en divers stéroïdes dont 9,2 % en androgènes; l'ovaire normal ne métabolise que 20,1 % de prégnenolone sans formation d'androgènes décelables. Après incubation avec la progestérone-4-C_{14}, l'ovaire stérile en transforme 11,1 % en testostérone et l'ovaire normal seulement 0,9 %.

L'administration d'une dose unique de testostérone à des souris ou à des rattes âgées de moins de 5 jours, entraîne leur stérilité caractérisée par un œstrus permanent et par l'absence de corps jaunes dans l'ovaire [Barraclough et Leathem ([1]), Barraclough ([2])].

Certains auteurs, comme Barraclough ([2]), Ségal et Johnson ([7]), Gorski ([8]), pensent que cette stérilité serait d'origine hypothalamique. Ces auteurs croient que, sous l'influence de l'hypothalamus, la sécrétion des gonadotrophines hypophysaires est cyclique chez la Ratte et acyclique chez le Rat; l'hypothalamus se différenciant en mâle et femelle durant les premiers jours de la vie, se trouverait masculinisé par la dose unique de testostérone injectée assez précocement (avant le 5e jour de la vie). La sécrétion des gonadotrophines deviendrait acyclique et l'ovaire anormalement stimulé ne formerait que des follicules sans corps jaunes. Ce concept de la masculinisation de l'hypothalamus n'est pas à l'abri de critiques : Heinrich, Poumeau Delille et Tramezzani ([5]) ont obtenu des effets analogues après injection d'une dose unique de benzoate d'œstradiol avant le 5e jour de la vie.

Nous avons utilisé 40 rattes Wistar adultes; 20 d'entre elles avaient reçu 4 jours après la naissance 200 μg de propionate de testostérone dans 1/20 de millilitre d'huile d'arachide. Les rattes ont été sacrifiées par décapitation, les ovaires isolés, congelés à — 20° pendant 24 h, et ensuite homogénéisés. Les ovaires normaux ont été réunis, et une quantité aliquote prélevée, afin d'éviter la cause d'erreur liée aux variations cycliques de leur contenu.

Les homogénéisats des ovaires stériles et normaux ont été incubés dans un incubateur de type Dubnoff avec divers précurseurs marqués et avec des cofacteurs, suivant la description de Rosner ([6]). Ces homogénéisats ont été ensuite extraits et chromatographiés sur papier afin d'isoler les divers stéroïdes, en utilisant comme critère d'identification la mobilité chromatographique des composés libres et de leurs dérivés, au moins en trois systèmes type Zaffaroni ([3]).

La radioactivité des divers stéroïdes ainsi isolés a été mesurée par planimétrie (technique de Berliner et coll.) [4]. La progestérone-4-C_{14} (activité spécifique 70 μCi/mg) et la prégnenolone-4-C_{14} (activité spécifique 77 μg/mg) ont été utilisées comme précurseurs marqués.

Deux expériences ont été réalisées :

1° Une solution contenant au total 1,44 μg de prégnenolone-4-C_{14} a été mise dans chacun des 12 flacons, 6 d'entre eux contenant un homogénéisat d'ovaires stériles (quantité moyenne : 136,4 mg ± 20,8) et 6 contenant des ovaires normaux (152,8 mg par flacon); temps d'incubation de 120 mn.

2° De même, une solution contenant 1,43 μg, de progestérone-4-C_{14} a été mise dans chacun des 8 flacons, 4 d'entre eux avec des ovaires stériles (quantité moyenne : 136,4 mg ± 21,4) et 4 avec des ovaires normaux (150,8 mg par flacon).

L'incubation d'ovaires stériles et normaux donne avec la prégnenolone-4-C_{14} des résultats très différents (tableau I) : après incubation avec des ovaires stériles, 19,7 % de cette substance ne sont pas transformés, alors que 80,3 % sont métabolisés en divers stéroïdes : 52,1 % transformés en progestérone, 4,3 % en 20 α-hydroxyprogestérone, 6,4 % en 17 α-hydroxyprogestérone, 4,1 % en Δ_4-androstènedione et 5,1 % en testostérone; 8,3 % de la radioactivité demeure à l'origine. Les résultats après incubation avec l'ovaire normal sont quantitativement différents, puisque 78,9 % de la prégnenolone marquée ne sont pas utilisés et sur les 20,1 % métabolisés, il ne se forme que 8,9 % de progestérone sans aucun androgène détectable.

Après incubation avec la progestérone marquée (tableau II), les différences sont surtout remarquables en ce qui concerne la production de testostérone : l'ovaire stérile transforme 11,8 % de progestérone en testostérone, l'ovaire normal n'en métabolisant que 0,9 %.

TABLEAU I.

Pourcentage de prégnenolone-4-C_{14} transformée in vitro *après incubation avec l'ovaire stérile (ov. s.) et l'ovaire normal (ov. n.).*

	Prégnenolone-4-C_{14} non transformée.	Progestérone C_{14}.	20 α-hydroxy-progest. C_{14}.	17 α-hydroxy-progest. C_{14}.	Androstènedione C_{14}.	Testostérone C_{14}.	A l'origine.
ov. s.	19,7 ± 5,4	52,1 ± 8,0	4,3 ± 2,5	6,4 ± 2,3	4,1 ± 1,8	5,1 ± 2,0	8,3 ± 6,7
ov. n.	78,9 ± 12,1	8,9 ± 2,1	1,6 ± 1,1	–	–	–	11,6 ± 8,0
p	$p < 0{,}001$	$p < 0{,}001$	$0{,}02 < p < 0{,}05$	–	–	–	$0{,}6 < p < 0{,}7$

TABLEAU II.

Pourcentage de progestérone-4-C_{14} transformée in vitro *après incubation avec l'ovaire stérile (ov. s.) et normal (ov. n.).*

	Progestérone-4-C_{14} non transformée.	20 α-hydroxy-progest. C_{14}.	17 α-hydroxy-progest. C_{14}.	Δ_4-androstènedione C_{14}.	Testostérone C_{14}.	A l'origine.
ov. s. ...	43,9 ± 8,1	12,7 ± 3,8	13,7 ± 6,3	7,1 ± 3,1	11,1 ± 4,2	11,5 ± 5,1
ov. n. ...	60,8 ± 2,5	16,1 ± 3,1	6,7 ± 1,2	4,4 ± 2,0	0,9 ± 0,3	11,1 ± 2,3
p	$0{,}001 < p < 0{,}01$	$0{,}2 < p < 0{,}3$	$0{,}02 < p < 0{,}05$	$0{,}1 < p < 0{,}2$	$0{,}01 < p < 0{,}01$	$0{,}8 < p < 0{,}9$

Les résultats de ces expériences prouvent d'abord que l'ovaire stérile adulte a, *in vitro*, une capacité de biosynthèse très supérieure à celle de l'ovaire normal.

La caractéristique la plus remarquable de cet ovaire rendu stérile réside dans le fait qu'il produit une quantité importante d'androgènes *in vitro*; une seule injection post-natale de testostérone est à l'origine de cette altération du pouvoir de biosynthèse de cette glande.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) CH. BARRACLOUGH et J. H. LEATHEM, *Proc. Soc. exp. Biol. N. Y.*, 85, 1954, p. 673.
(2) CH. BARRACLOUGH, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 62.
(3) R. B. BURTON, A. ZAFFARONI et E. H. KEUTMANN, *J. Biol. Chem.*, 188, 1951, p. 763.
(4) D. L. BERLINER, O. V. DOMINGUEZ et N. WESTENKOW, *Anal. chem.*, 29, 1957, p. 1797.
(5) J. J. HEINRICH, G. POUMEAU DELILLE et J. H. TRAMEZZANI, *Acta Anat.*, 59, 1964, p. 141.
(6) J. M. ROSNER, S. HORITA et P. H. FORSHAM, *Endocrinology*, 75, 1964, p. 763.
(7) S. J. SÉGAL et D. C. JOHNSON, *Arch. Anat. Micros.*, 48 *bis*, 1959, p. 261.
(8) R. A. GORSKI, *Amer. J. Physiol.*, 205, 1963, p. 842.

(*Laboratorio de Investigaciones Endócrinas, Facultad de Medicina, Universidad del Salvador, Callao 542, Buenos Aires* et *Instituto de Biología y Medicina Experimental, Obligado 2490, Buenos Aires.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence d'une inhibition protocérébrale de la glande androgène et de la croissance des variants sexuels mâles chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt.* Note (*) de MM. **Pierre Juchault, Jean-Jacques Legrand** et **Jean-Pierre Mocquard**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez les *Porcellio dilatatus* mâles, l'ablation de la zone antérieure latérale et médiane du protocérébron d'individus impubères ou pubères induit une hypertrophie de la glande androgène et une stimulation élective de la croissance des variants sexuels.

Demeusy et Veillet ([1]) et Demeusy ([2]) ont montré que l'ablation des pédoncules oculaires, effectuée chez des *Carcinus mœnas* mâles impubères, entraîne une hypertrophie de la glande androgène et, simultanément, une maturation sexuelle anticipée. Meusy ([3]) a récemment confirmé cette hypertrophie de la glande androgène chez les mâles pubères de la même espèce, mais n'observe pas de modifications notables des canaux déférents et des gonades. Otsu ([4]) constate une accélération de la spermatogenèse et du développement des conduits génitaux après ablation des pédoncules oculaires chez des jeunes *Potamon dehaani*. Chez les Crustacés à yeux sessiles, aucune intervention expérimentale similaire ne semble avoir été tentée jusqu'ici. L'opération est en effet beaucoup plus délicate puisqu'il faut atteindre le cerveau lui-même, après ouverture de la tête. Nous avons réussi cette intervention chez des mâles impubères et pubères de l'Oniscoïde *Porcellio dilatatus* et effectué l'ablation de la région centrale du protocérébron, c'est-à-dire d'une zone qui comprend dorsalement et ventralement les cellules antérieures latérales et médianes de Gräber ([5]). Cette partie du protocérébron renferme trois types de cellules neurosécrétrices : A, B et β ([6]). 22 individus ont survécu et ont été sacrifiés 44 à 80 jours après. Ils ont effectué au plus deux mues.

Chez quatre individus, l'intervention n'a eu aucun effet; mais l'examen du cerveau a révélé une ablation incomplète de la région centrale du protocérébron.

Chez les 18 autres nous avons observé une hypertrophie de l'appareil génital et de la glande androgène. Chez les mâles impubères la gonade a offert une maturation anticipée : la spermatogenèse est très abondante et les spermatozoïdes emplissent la vésicute séminale et le canal déférent qui se sont nettement élargis. Chez les mâles pubères, la modification de l'appareil génital est beaucoup moins accusée. Mais chez tous les individus la glande androgène s'est développée de façon très importante : on observe, d'une part une hypertrophie des cellules, dont le diamètre atteint souvent 20 à 30 μ (contre 8 à 15 μ chez les mâles normaux); les noyaux eux-mêmes sont plus gros que la normale : 11 à 17 μ de diamètre contre 8 à 12 μ.

Mais le fait le plus important réside dans la structure aberrante de ces cellules. En effet, la plupart d'entre elles sont plurinucléées, les noyaux se divisant plusieurs fois par amitose sans cytodiérèse consécutive. Cette glande est fonctionnelle : transplantée dans une femelle, elle la masculinise dès la première mue postopératoire.

Chez *Carcinus mænas*, Demeusy (²) estime que l'hypertrophie de la glande androgène s'accompagne d'une hyperactivité sécrétoire. Cependant, d'après Meusy (³), les données de la microscopie électronique ne suggèrent pas l'idée d'une hypersécrétion de cette glande. Pour tenter de répondre à cette question fondamentale, nous avons effectué l'étude biométrique de la croissance relative des variants sexuels chez huit mâles privés de la région centrale du protocérébron.

Nous avons mesuré la longueur du premier gonopode sur l'exuvie rejetée à la mue postopératoire et sur l'animal ayant subi cette mue. Chez *P. dilatatus*, cet organe, comparé aux basis des péréiopodes, a une croissance relative semblable à celle que l'un de nous a décrit chez *Oniscus asellus* (⁷) : sa longueur Y est proportionnelle au logarithme X de la longueur du basis du 3e péréiopode, choisi dans les deux cas comme référence. Nous avons donc comparé les relations liant ces deux nombres avant et après l'ablation. Le calcul des droites de régression donne, pour l'état initial : $Y = 1{,}52\,X - 2{,}36$ et pour l'état postopératoire : $Y = 1{,}47\,X - 2{,}15$. La différence de pente entre les deux droites n'est pas significative. Nous avons fait une analyse de covariance, par la méthode des « Y réduits ». Le rapport de variances, $F = 34{,}45$, malgré le petit nombre de mesures, est hautement significatif : donc les deux courbes sont séparées et celle qui correspond aux stades postopératoires est plus élevée sur l'axe des Y. Autrement dit, pour une même longueur de référence, les gonopodes sont plus grands après ablation de la région centrale du protocérébron. Les quatre individus pour lesquels l'opération a été imparfaite se placent sur la droite de l'état initial et peuvent donc servir de témoins vis-à-vis des autres.

Des résultats, non publiés, nous ont montré que l'exopodite de l'uropode, toujours par rapport à la même longueur de référence, croît suivant la même droite d'allométrie chez les mâles et les femelles impubères. Chez les femelles pubères cet article suit sensiblement la même droite, mais chez les mâles sa croissance va en s'accélérant de plus en plus après la puberté.

Pour les huit animaux étudiés ici, pubères et impubères, ce variant est relativement plus grand après l'opération. Il y a donc une accélération de sa croissance semblable à ce qui a été décrit pour les gonopodes et, de plus, précocité de la différenciation sexuelle externe chez ces impubères.

Dans le cas d'une simple stimulation de la croissance générale, d'après la définition de la croissance relative, les rapports entre organes seraient inchangés. L'existence de lois différentes avant et après l'opération démontre

une action élective sur les variants sexuels qui deviennent plus grands relativement à un organe dont la croissance est peu sensible aux facteurs sexuels.

Discussion. — Il ne fait aucun doute que les résultats précédents, comparables à l'effet Panouse concernant la physiologie sexuelle femelle des Décapodes, se rapportent à un contrôle neurohormonal de la physiologie sexuelle mâle. Ces résultats étendent donc cette notion à un Péracaride mâle. Mais ils mettent, de plus, en évidence une localisation toute différente du centre neurosécréteur inhibiteur : la zone antérieure latérale et médiane du protocérébron, au lieu du pédoncule oculaire. Enfin toutes les données apportées ici, en ce qui concerne l'effet sur la gonade et la croissance des variants sexuels mâles, témoignent d'une stimulation élective de la physiologie sexuelle, aussi bien chez les individus impubères que chez les pubères. L'effet sur les variants sexuels mâles des impubères étant exactement conforme à celui qu'a constaté Charniaux-Cotton ([8]) en implantant des glandes androgènes supplémentaires à de jeunes mâles d'*Orchestia gammarella*, on est porté à admettre que l'hypertrophie de la glande androgène s'accompagne d'une hypersécrétion d'hormone mâle. Par contre, après l'étude de Meusy sur la structure de la glande hypertrophiée des Décapodes, deux hypothèses sont possibles : ou bien les critères de l'absence d'activité sécrétoire utilisés en microscopie électronique sont en défaut, ou bien la croissance des variants sexuels, comme celle de la glande androgène et du tractus génital, est commandée *directement* et *électivement* ; soit par cette seule suppression du centre inhibiteur, soit par un autre facteur, libéré par cette suppression.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104.
([2]) *Cahiers de Biologie marine*, 1, 1962, p. 259-278.
([3]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5901.
([4]) *Bull. Yamagata Univ. Ser. Nat. Sc.*, 5, 1961, p. 379-383.
([5]) *Z. Morphol. u. Okol. d. Tiere*, 26, 1933, p. 334-371.
([6]) G. Bessé, P. Juchault et J. J. Legrand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4844.
([7]) J. P. Mocquard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1386.
([8]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n° 5, 1961, p. 484-499.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.*)

BIOLOGIE. — *Nature et métabolisme des pigments caroténoïdes des téguments de* Pachygrapsus marmoratus (*Décapode Brachyoure*). Note (*) de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans un Mémoire précédent ([1]), j'ai donné le compte rendu de mes recherches sur le métabolisme des pigments caroténoïdes de *Carcinus mænas*. Il est intéressant d'étendre cette étude à d'autres genres de Crabes et de comparer ainsi les résultats obtenus.

Le présent travail a donc pour objet la détermination de la nature des caroténoïdes des assises tégumentaires de *Pachygrapsus marmoratus* et la recherche de leurs transformations éventuelles selon leur localisation.

Rappelons sommairement que les téguments sont formés d'une carapace externe calcifiée et d'un hypoderme sous-jacent; c'est avant l'exuviation, au cours des étapes D_2 à D_4 du cycle d'intermue, que l'hypoderme sécrète la couche préexuviale pigmentée de la nouvelle carapace ([2]). Les pigments de cette couche proviennent donc des pigments de l'hypoderme; les différences de nature qui y seront observées témoigneront d'une évolution de ces substances selon l'état physiologique de l'animal avant la mue.

Les animaux ont été récoltés sur les côtes des environs de Tunis.

Les pigments sont extraits par l'acétone jusqu'à épuisement complet; ils sont alors repris par l'éther de pétrole (Merck, 40-70°).

Plusieurs techniques chromatographiques complémentaires ont été ensuite utilisées, une seule d'entre elles n'étant pas suffisante pour obtenir la séparation complète de tous les constituants. La chromatographie sur couche mince, en particulier, présente le grave inconvénient d'altérer certains pigments fragiles et instables.

Les spectres d'absorption sont établis à partir des solutions dans l'éther de pétrole.

Voyons tout d'abord les résultats de l'analyse de l'hypoderme. Le test de séparation entre l'éther de pétrole et le méthanol à 90° montre que tous les pigments sont épiphasiques. Après la saponification d'un extrait total, la solution est en partie épiphasique et en partie hypophasique; certains caroténoïdes normalement hypophasiques sont donc estérifiés à l'état naturel.

La chromatographie d'une solution totale sur colonne d'alumine Prolabo (tamis 80) hydratée à 5 % laisse passer un pigment jaune qui n'est pas adsorbé. Ce pigment est constamment épiphasique et sa courbe présente trois maximums situés à 425, 450 et 477 mμ; toutes ces propriétés sont caractéristiques du β-carotène.

Cette méthode n'étant pas sélective pour les autres constituants quel que soit l'éluant essayé, j'ai poursuivi l'analyse par chromatographie sur couche mince de gel de silice (Kieselgel G, Merck). Divers éluants ont

été employés, le plus satisfaisant étant l'éther de pétrole saturé en méthanol + 3 % d'acétone. Il se forme alors six bandes sur la plaque; elles sont reprises séparément par l'éther de pétrole + 50 % d'acétone.

La bande 1, située contre le front du solvant, fournit un extrait dont la courbe, de forme non spécifique, a trois maximums peu précis démontrant la présence de plusieurs pigments; il faudra reprendre la séparation en modifiant la technique. La bande 2 est formée par un caroténoïde altéré au spectre d'absorption incohérent. La solution 3 est caractérisée par une courbe à un seul maximum situé à 467 mμ; par saponification, tout le pigment se transforme en astacine hypophasique, peu soluble dans l'éther de pétrole et formant, par conséquent, des cristaux dans la solution. Cette réaction est caractéristique de l'astaxanthine mais la courbe est ici décalée de 3 mμ vers les basses longueurs d'onde par rapport à la forme typique. Comme l'ont montré certains auteurs [([3]), ([4])] et moi-même ([5]), il s'agit d'un isomère d'astaxanthine qui est ici estérifié. Le pigment jaune orangé extrait de la bande 4 est aussi altéré puisque sa courbe présente une forme aberrante. Le spectre de la solution reprise de la bande 5 possède un seul maximum en palier situé entre 458 et 470 mμ. Un tel caroténoïde a été retrouvé, à partir d'un extrait total saponifié et chromatographié sur colonne d'alumine Merck de base, par élution avec l'éther de pétrole + 10 % d'acide acétique. Ce sont des propriétés caractéristiques d'un cétocaroténoïde dont la signification de la présence sera discutée plus loin. Enfin la bande 6, qui est restée à l'emplacement de départ, est constituée par un pigment dont le spectre a un maximum unique situé vers 470 mμ; ce caractère, ainsi que les propriétés chromatographiques montrent qu'il s'agit d'astacine, vraisemblablement formée par oxydation de l'astaxanthine en cours d'étude.

Une partie de la solution extraite de la bande 1 est chromatographiée de nouveau selon la même méthode, l'éluant utilisé étant cette fois l'éther de pétrole + 1 % de méthanol + 3 % d'acétone. Il se forme alors deux taches jaunes; la plus éloignée est formée par la xanthophylle caractérisée par sa courbe à trois maximums situés à 423, 445 et 473 mμ. Le passage de l'état épiphasique à l'état hypophasique après la saponification témoigne de la forme estérifiée de ce caroténoïde dans l'hypoderme. Le pigment recueilli à partir de la deuxième tache donne une courbe très irrégulière démontrant une altération. Cela met en évidence les défauts de cette méthode dans la recherche de certains pigments. Cette altération se produit, je pense, quand les pigments sont desséchés sur la silice, lors de leur dépôt sur la plaque.

L'adsorbant et l'éluant utilisés m'ayant cependant semblé susceptibles d'assurer une bonne séparation, je les ai employés en chromatographie sur colonne permettant ainsi de maintenir les pigments constamment en solution. De cette façon, avec une autre partie du mélange 1, j'ai obtenu deux solutions s'éluant séparément. La première contient uniquement de la xanthophylle; la seconde est donc formée par le pigment qui s'altère sur

les plaques; il est ici caractérisé par un spectre à trois maximums situés à 400, 422 et 447 mμ dans l'éther de pétrole; 410, 433 et 458 mμ dans le chloroforme; 410, 431 et 458 mμ dans le benzène et 400, 423 et 447 mμ dans l'alcool éthylique. Il est épiphasique avant la saponification mais devient en grande partie hypophasique après. Ces différentes propriétés sont celles d'un caroténoïde que j'ai trouvé dans l'hypoderme de *Carcinus mænas* et que j'ai appelé « carcinoxanthine » après en avoir discuté la nature ([1]). Ce caroténoïde particulier, à ma connaissance jamais signalé par d'autres auteurs, ne se trouve dans tous les cas que dans l'hypoderme; en outre, sa présence dans cette assise semble liée à l'espèce de l'animal et dans une prochaine publication je signalerai son absence de l'hypoderme du Crabe d'eau douce *Potamon edulis.*

Pour pallier les défauts de la chromatographie en couche mince et pour comparer les résultats, j'ai effectué aussi l'étude d'extraits totaux, saponifiés ou non, sur colonne d'alumine de base Merck. Les données obtenues corroborent les précédentes. Nous pouvons alors dresser une liste valable des pigments caroténoïdes de l'hypoderme de *Pachygrapsus*; ce sont : le β-carotène, un ester de xanthophylle, la « carcinoxanthine » estérifiée, un ester de cétocaroténoïde et un ester d'isomère d'astaxanthine; il faut y ajouter l'astacine dont la présence ne signifie pas qu'elle existe naturellement dans le tissu.

Les pigments sont de même nature quel que soit le sexe de l'individu ou la station de récolte.

Pour la carapace, après des essais une fois de plus infructueux en chromatographie sur couche mince, j'ai chromatographié l'extrait sur colonne d'alumine Merck de base; les pigments y sont totalement adsorbés. L'élution fractionnée est obtenue d'abord par l'éther de pétrole saturé en méthanol qui entraîne une bande jaune; l'analyse montre qu'il s'agit de la xanthophylle; il reste alors sur la colonne une raie rose qui est éluée par l'éther de pétrole + 10 % d'acide acétique : c'est de l'astaxanthine normale au maximum d'absorption situé à 470 mμ. Ces deux pigments sont sous forme libre hypophasique, l'astaxanthine représentant le groupement prosthétique des chromoprotéides.

Tous ces résultats sont semblables à ceux que j'avais obtenus chez *Carcinus mænas.* Il y a donc, au moins dans ce domaine, un métabolisme identique entre les deux espèces et les conclusions de ce travail seront les mêmes que celles exprimées précédemment [([1]), ([6])].

Elles peuvent se résumer ainsi :

— L'équipement pigmentaire de l'hypoderme de *Pachygrapsus marmoratus* est plus complexe et plus varié que celui de cette assise chez d'autres Crustacés [([7]) à ([10])];

— Les caroténoïdes de la carapace sont toujours différents dans leur forme de ceux de l'hypoderme; il y a donc une transformation de ces substances qui s'effectue dans l'hypoderme à partir du stade D_1, montrant

ainsi que ce tissu est « hautement métabolique » pour les caroténoïdes comme il l'est pour d'autres pigments ([11]);

— Ce remaniement se traduit, d'une part, par l'apparition dans les nouveaux téguments de pigments bien caractéristiques sous forme libre et, d'autre part, par la disparition d'autres pigments naturellement moins stables et estérifiés. Cela explique une fois de plus l'évolution des caroténoïdes selon le schéma d'oxydation progressive allant de précurseurs, tel que le β-carotène, à l'astaxanthine en passant par certains pigments intermédiaires. Parmi ces derniers figurent incontestablement des cétocaroténoïdes du type de celui signalé dans cette étude et dont la place, dans cette réaction, a été abondamment commentée par divers auteurs [*voir* la revue des Ouvrages dans ([1]) et ([10])];

— L'existence de la « carcinoxanthine » est plus difficile à interpréter; elle peut être, elle aussi, un intermédiaire, ou bien encore un produit de dégradation, à moins qu'elle ne participe au métabolisme de la xanthophylle, lui-même vraisemblablement à part dans ce processus.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) R. Lenel, *Bull. Soc. Lorr. Sc.*, 1, 1961, p. I-IV et 1-134.
([2]) P. Drach, *Ann. Inst. Océan. Monaco*, 19, 1939, p. 103-391.
([3]) C. Chechan, R. Grangaud et R. Massonet, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1025-1028.
([4]) R. Grangaud et P. Chardenot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1767.
([5]) R. Lenel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1448.
([6]) R. Lenel, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 662.
([7]) R. Fabre et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1934, p. 105-118.
([8]) I. Garcia et R. Grangaud, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 433-434.
([9]) R. Massonet, *Thèse Sc. nat.*, Lyon, 1958.
([10]) R. Lenel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3483.
([11]) R. G. Busnel et A. Drilhon, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, 1948, p. 141-185.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, 8, rue de Rome, Tunis, Tunisie.*)

BIOLOGIE. — *Existence chez les Isopodes* Trichoniscidæ *d'un mode particulier d'incubation.* Note (*) de M. **Henri Dalens**, transmise par M. Albert Vandel.

Alors que chez la grande majorité des Oniscoïdes les oostégites qui forment le marsupium persistent durant toute l'intermue, chez les *Trichoniscidæ* au contraire, ils régressent à la mise bas et ne persistent ensuite jusqu'à la mue suivante que sous forme de bourrelets saillants à la base des péréiopodes.

Les oostégites forment, chez les Isopodes, la cavité incubatrice ou marsupium dans laquelle se développent les œufs. Au nombre de cinq paires chez les Oniscoïdes, ils apparaissent lors d'une mue particulière la « Parterialhaütung » de Van Emden [1] ou « mue parturielle » de A. Vandel [2].

J'ai personnellement pu vérifier chez un *Ligiidæ* (*Ligidium hypnorum*) des *Oniscidæ* (*Chætophiloscia elongata* et *sicula*), des *Porcellionidæ* (*Porcellio duboscqui* et *Lucasius pallidus*), des *Armadillidiidæ* (*Armadillidium vulgare* et *depressum*) et un *Armadillidæ* (*Armadillo officinalis*) que les oostégites persistent durant toute la phase d'intermue et sont rejetés avec l'exuvie à la mue suivante. Il s'ensuit que la sortie du marsupium comporte toujours une phase plus ou moins active de la part des jeunes larves. Des observations répétées m'ont permis de constater, au moins chez les espèces *Ligidium hypnorum*, *Chætophiloscia elongata* et *Armadillidium vulgare*, que la mise bas s'échelonne parfois sur plusieurs heures, quelques larves parfaitement viables par ailleurs, restant parfois prisonnières dans le marsupium. Après la mise bas, les oostégites s'aplatissent contre la face sternale, deviennent plus ou moins transparents et parfois difficiles à distinguer, mais un examen attentif permet toujours de déceler leur présence.

Chez les *Trichoniscidæ*, le processus est légèrement différent. Les oostégites régressent en effet plusieurs heures, parfois même un ou deux jours, avant la mise bas. Ils deviennent transparents, se fripent sur leurs bords et dégénèrent apparemment par un processus de lyse, tandis que leur base s'épaissit. La masse des jeunes larves écloses maintenue agrégée très certainement par un produit de sécrétion n'est plus soutenue sur ses bords que par une double rangée de palettes formées par la base des oostégites auxquelles sont parfois rattachés quelques lambeaux d'oostégites non encore entièrement résorbés. La femelle gravide ne présente alors qu'une très faible activité, souvent même nulle et les larves peuvent rester ainsi plusieurs heures. La mise bas est quasiment ou même totalement passive et instantanée, un mouvement brusque de la femelle, un léger déplacement de l'une des larves et peut-être aussi la disparition du produit de sécrétion qui maintenait les larves rassemblées, et toute la masse se désagrège instantanément. La femelle présente alors à la base des péréiopodes, cinq paires de bourrelets blanchâtres, de forme un peu irré-

gulière, mais qui conservent néanmoins la hiérarchie de taille qu'on observait sur les oostégites intacts, les troisième et quatrième paires de bourrelets étant plus développés que les première, deuxième et cinquième paires. A la mue suivante, ces rudiments d'oostégites sont rejetés avec l'exuvie. Ce processus a été observé chez trois espèces appartenant au genre *Oritoniscus* (*C. flavus*, *O. remyi*, *O. virei*), chez *Trichoniscus pusillus* et chez *Haplophthalmus meridionalis*; on peut donc penser que tous les Trichoniscides obéissent à cette règle.

J'ai pu faire les constatations suivantes :

1° Plusieurs femelles appartenant à l'espèce *Oritoniscus flavus* venant de pondre ou incubant des œufs à différents stades de développement et dont on vide le marsupium, montrent une régression des oostégites dans des délais variables avec la température à laquelle sont placées les femelles; ces délais étant d'autant plus long que les températures sont plus basses. A une température donnée, la régression semble d'autant plus précoce que les œufs ont été enlevés à un stade plus avancé de l'embryogenèse.

2° Des femelles gravides de la même espèce placées à 25-26° montrent un développement apparemment normal des œufs, mais les oostégites régressent avant même que les larves soient écloses ou au moment de leur éclosion, si bien que ces femelles ne donnent aucune descendance.

On peut donc conclure, d'une part, que la régression des oostégites n'est pas due à une sécrétion des larves écloses; d'autre part, que la présence des œufs n'est pas nécessaire au maintien de l'intégrité de ces mêmes oostégites.

La cause de cette régression doit vraisemblablement être de nature hormonale, mais il n'est actuellement pas possible d'apporter des précisions à ce sujet. Cette régression semble être totalement indépendante de la vitellogenèse, comme j'ai pu le constater par la dissection de plusieurs femelles dont un certain nombre présentait des ovaires absolument vides de tout ovocyte en voie de maturation.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) VAN EMDEN, *Arch. f. Naturgesch.*, 88, 1922, p. 98.

(2) A. VANDEL, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 81, 1947, p. 159.

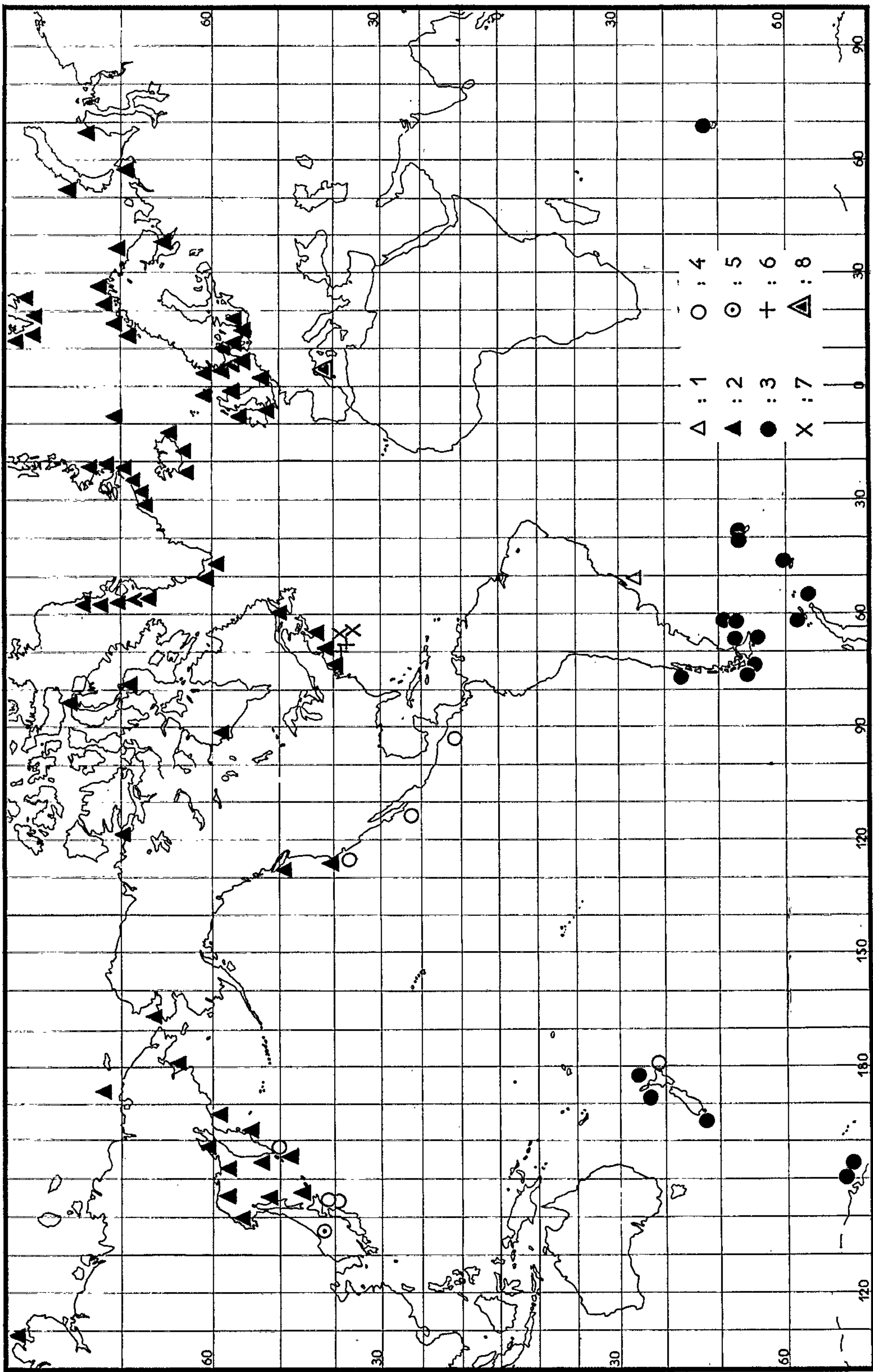
(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

BIOGÉOGRAPHIE. — *Découverte de la classe des Priapuliens en Méditerranée.* Note (*) de MM. **Alain Guille** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Au cours de recherches bionomiques entreprises sur les sédiments meubles infra- et circalittoraux de la région de Banyuls-sur-Mer, l'un d'entre nous a recueilli un exemplaire d'une espèce appartenant au genre *Priapulus* Lamarck, 1816. Ce spécimen a été dragué le 22 juin 1965, par 100 m de profondeur, dans un sédiment de gravier à prédominance organogène faiblement envasé (détritique du large), à 8,2 milles dans l'Est du cap Béar.

L'originalité des Priapuliens a été longtemps méconnue; Lamarck fut le premier à reconnaître les caractères fondamentaux de ce groupe, qui fut ensuite inclus dans l'ensemble hétérogène des Géphyriens. Actuellement, les Priapuliens ont rang de classe distincte, peut-être même de phylum; Hyman (1) admet certaines affinités avec l'ensemble Kinorhynches, Rotifères et Gastrotriches, alors que Dawydoff (2) les rapproche au contraire des Némathelminthes.

Ils comprennent à l'heure actuelle un petit nombre d'espèces réparties dans les deux genres valides *Priapulus* et *Halicryptus* [d'après Murina et Starobogatov (3)]. L'historique de la répartition géographique de ce groupe est assez curieux : jusqu'à une date récente, on admettait l'existence d'une aire de répartition strictement bipolaire au niveau spécifique, ce cas ayant d'ailleurs valeur d'exemple [Ekman (4)]. En réalité, ces conclusions reposaient sur une connaissance morphologique insuffisante des espèces en cause : Lang (5) a montré le premier que l'espèce classique *Priapulus caudatus* et sa sous-espèce antarctique *P. c. tuberculatospinosus* constituent en fait deux espèces bien distinctes, l'une arctique, l'autre antarctique. De plus, les recherches océanographiques modernes ont révélé l'existence de nouvelles espèces ou sous-espèces : Sanders et Hessler (6) ont décrit deux *Priapulus* nouveaux, *P. atlantisi* et *P. profundus* au large de la Nouvelle-Angleterre (U. S. A.) et Menziès (7) a découvert le premier Priapulien abyssal, ultérieurement considéré comme une sous-espèce de *P. tuberculatospinosus*, *P. t. abyssorum*. Cette forme a été récoltée dans le Pacifique depuis le Sud de la presqu'île du Kamtchatka jusqu'au large des côtes de la Nouvelle-Zélande. Dès 1911, Théel (8) avait décrit, d'après un unique spécimen de l'Uruguay, *P. horridus*. En même temps, de nouvelles stations ont été signalées pour des espèces déjà décrites. La carte publiée ici donne l'état actuel de nos connaissances sur la répartition des diverses



Distribution de *P. horridus* (1), *P. caudatus* (2), *P. tuberculatospinosus tuberculatospinosus* (3), *P. t. abyssorum* (4), *P. t. japonicus* (5), *P. atlantisi* (6), *P. profundus* (7) et localisation de l'exemplaire de Banyuls (8).

espèces de *Priapulus*. L'ancienne conception suivant laquelle les Priapuliens étaient confinés aux mers polaires ou tempérées froides ne paraît donc plus fondée; et la découverte de cette classe en Méditerranée s'inscrit sans difficulté dans le contexte des recherches modernes.

La détermination spécifique de l'unique exemplaire recueilli à Banyuls soulève quelques difficultés. L'habitus et la taille correspondent à ceux de *P. caudatus*, tel qu'il est figuré par exemple par Wesenberg-Lund (⁹); toutefois, l'appendice caudal porte jusqu'à l'extrémité des papilles digitiformes, alors qu'elles manquent sur le dernier tiers de l'exemplaire étudié par cet auteur. Il est vrai que la longueur de cet appendice varie dans de très fortes proportions suivant les procédés de fixation utilisés. En outre, le nombre de digitations semble assez fluctuant, d'après les diverses figures publiées.

Cette différence n'a donc pas une grande signification taxonomique.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les crochets qui arment la trompe, et qui fournissent d'excellents caractères spécifiques. D'après les données modernes, les crochets de *P. caudatus* portent en moyenne deux épines latérales de chaque côté de l'épine principale, très rarement trois. Sur les crochets de l'exemplaire de Banyuls, nous avons relevé régulièrement des chiffres beaucoup plus élevés, de quatre à six épines secondaires de chaque côté, selon les pentagones considérés. D'autre part, chez *P. caudatus*, le bord distal des crochets est subhorizontal, l'extrémité des épines latérales atteignant presque le même niveau (sur les crochets de certains pentagones, la dent latérale la plus externe dépasse même légèrement le niveau de la dent latérale interne); chez l'espèce méditerranéenne, les crochets sont en forme de V assez aigu, et les épines latérales sont proportionnellement beaucoup plus petites que l'épine principale.

Pour ces diverses raisons, il serait imprudent de déterminer sur un seul spécimen l'appartenance spécifique du *Priapulus* de Banyuls; nous réservons ce point jusqu'à ce que la récolte de nouveaux exemplaires permette l'étude morphologique détaillée de cette forme qui devra peut-être constituer une espèce nouvelle.

Du point de vue biogéographique, la découverte d'un *Priapulus* en Méditerranée (et par la même occasion sur les côtes de France) est intéressante : les conditions sténothermiques chaudes propres à cette mer semblaient en effet en interdire l'accès à ce groupe. Signalons toutefois une assez curieuse remarque de A. ten Broeke (¹⁰) à propos de *P. caudatus* : « früher auch im Mittelmeer » (*lot. cit.*, p. 165). Nous n'avons pu retrouver l'origine de cette mention, et aucun Priapulien fossile n'est actuellement reconnu avec certitude. Quoi qu'il en soit, cette nouvelle localité d'un *Priapulus* constitue la station la plus méridionale des côtes européennes et africaines; en Europe occidentale, *P. caudatus* a été trouvé en mer

du Nord et en mer d'Irlande. D'ailleurs, la « latitude écologique » de Banyuls n'a d'équivalent dans l'Atlantique qu'à partir des côtes du Sud du Maroc.

(*) Séance du 12 juillet 1965.
(1) C. Dawydoff, *in* P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, publ., 5, 1959.
(2) L. H. Hyman, *The Invertebrates*, 3, 1951.
(3) V. V. Murina et J. I. Starobogatov, *Trudy Inst. Okeanol. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 46, 1961, p. 179-200.
(4) S. Ekman, *Tiergeographie des Meeres*, Leipzig Akad. Verlagsgesell., 1935.
(5) K. Lang, *Ark. Zool.*, 2, Bd 2, H 11, 1951.
(6) H. L. Sanders et R. R. Hessler, *Deep-Sea Research*, 9, 1962, p. 125-130.
(7) R. I. Menziès, *Nature*, 184, 1959, n° 4698, suppl. 20.
(8) H. Théel, *K. Svenska vetensk. Akad. Handl.*, 47, 1911, H 1.
(9) E. Wesenberg-Lund, *Medd. Grønland*, 121, 1937, n° 1.
(10) A. ten Broeke, *Tierwelt Deutschlands*, Jena, 15, 1929.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence de la formation en solution d'un complexe ternaire entre un acide désoxyribonucléique, l'ion cuivrique et un agent complexant.* Note (*) de MM. **Claude Ropars** et **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude en résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) du système DNA de thymus de veau, ion Cu^{++} et nitroso R, en solution, conduit à admettre la formation d'un complexe ternaire. Ce dernier occupe une grande partie des sites du DNA actifs vis-à-vis du cuivre.

Précédemment [(1), (2), (3)] nous avons pu montrer que les signaux de R. P. E. de l'ion cuivrique en présence de DNA de thymus de veau ou de ses monomères s'expliquent en considérant que l'ion métallique se fixe préférentiellement sur certains sites guanines de la macromolécule pour former un complexe de formule (I). Les conditions de milieu, force ionique, pH, concentrations, en agissant sur les équilibres chimiques et sur la morphologie de la macromolécule interviennent pour fixer le nombre de sites occupés.

Nous avons étudié les mécanismes d'interaction d'un tel « macro-complexe » vis-à-vis d'un agent chélatant extérieur. Notre choix s'est porté sur le 1-nitroso 2-naphtol 3.6-disulfonate de sodium (nitroso R), agent bactéricide (4) dont le complexe cuivrique possède des propriétés optiques et magnétiques intéressantes.

1. *Matériel et méthodes.* — 1° La nature et les caractéristiques du DNA ainsi que les méthodes d'études ont été définies précédemment (3).

Les conditions expérimentales sont les suivantes : force ionique 10^{-1} M en $NaClO_4$; concentration en DNA $4{,}25.10^{-3}$ M (en nucléosides); concentration en cuivre $0{,}640.10^{-3}$ M; pH 5,5. Les activités sont remplacées par les concentrations et l'interaction cuivre-phosphate est négligeable.

La concentration S_0 en sites actifs est alors (3) : $S_0 = 0{,}180.10^{-3}$ M, la constante de stabilité

$$K_S = \frac{[SCu]}{([S_0]-[SCu]).[Cu]} = 7{,}1.10^3 \pm 0{,}1.10^3 M^{-1}.$$

2° L'étude par spectrophotométrie et par R. P. E. du système nitroso R-cuivre conduit aux résultats suivants.

La fonction acide a un pKa de 7,06. Seuls se forment dans ces conditions les complexes 1-1 et 1-2. Les constantes « globales » de stabilité (3) de ces complexes ont respectivement pour valeur $3{,}0.10^8$ M^{-1} et $3{,}4.10^{14}$ M^{-1}, pour la force ionique 10^{-1} M.

3° Lors de l'étude du système ternaire DNA-cuivre-nitroso R, seule varie la concentration en nitroso R. Pour la solution portant le numéro n, elle est égale à

$$0{,}190.10^{-3}(1+n)\ M \qquad (n \text{ varie de } 1 \text{ à } 7).$$

4° Les spectres de R. P. E. obtenus présentent tous un minimum prononcé pour le facteur de Landé, $g = 2{,}076$ (*fig.* 1).

Nous avons représenté sur la figure 2 les variations de l'intensité h_n mesurée à cette valeur de g.

En appliquant aux signaux de R. P. E. les méthodes classiques d'étude des complexes en solution [(3), (5)] on peut déterminer les coefficients d'absorption moléculaires R. P. E. ε_1 et ε_2 des composés CuN et CuN_2 tels que

$$h_{CuN} = \varepsilon_1 [CuN]; \qquad h_{CuN_2} = \varepsilon_2 [CuN_2],$$

où h_{CuN} et h_{CuN_2} représentent les contributions des complexes CuN et CuN_2.

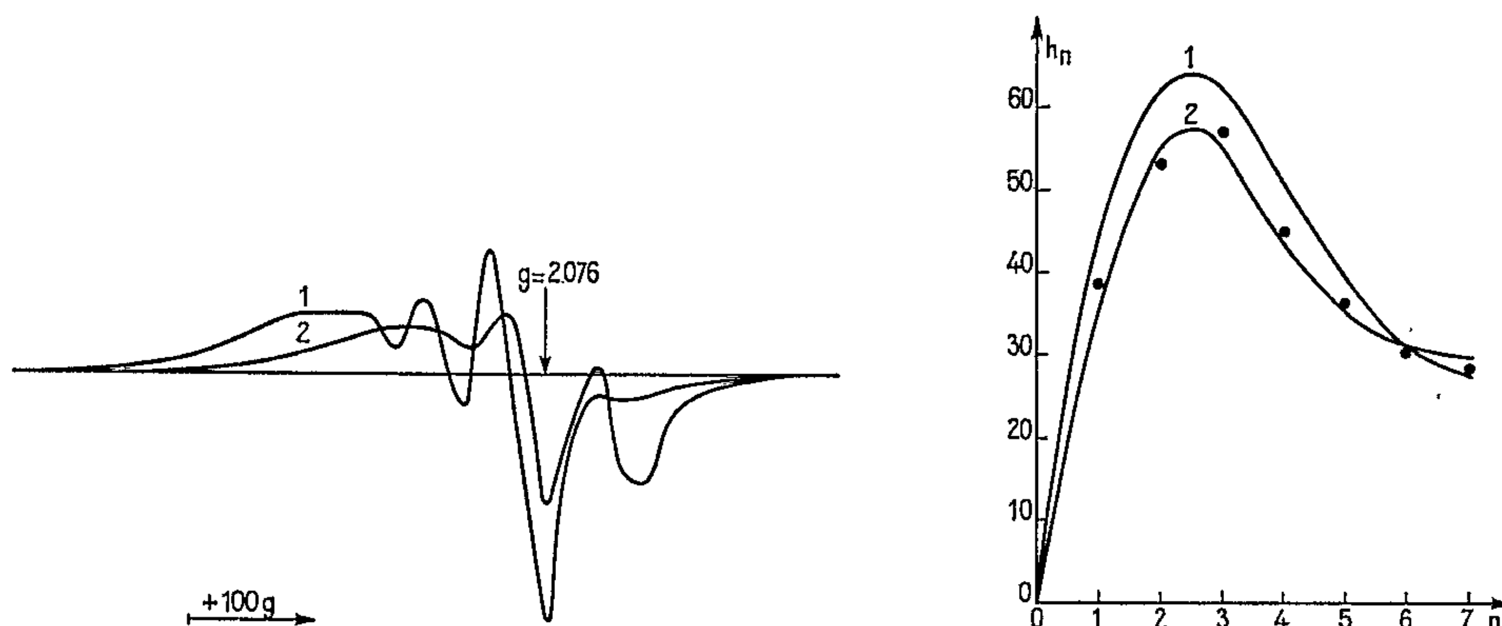


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres de R. P. E. des solutions contenant :
$[DNA]_T = 4{,}25 . 10^{-3}$ M; $[Cu^{++}]_T = 0{,}640 . 10^{-3}$ M; $[\text{nitroso R}]_n = 0{,}190 (1 + n) . 10^{-3}$ M
Courbe 1 : $n = 3$; courbe 2 : $n = 7$.

Fig. 2. — Intensité des signaux de R. P. E. (unité arbitraire) mesurée à $g = 2{,}076$ en fonction de la concentration en nitroso R.
1 : Courbe calculée sans faire intervenir le complexe ternaire;
2 : Courbe calculée en tenant compte du complexe ternaire;
● : Points expérimentaux.

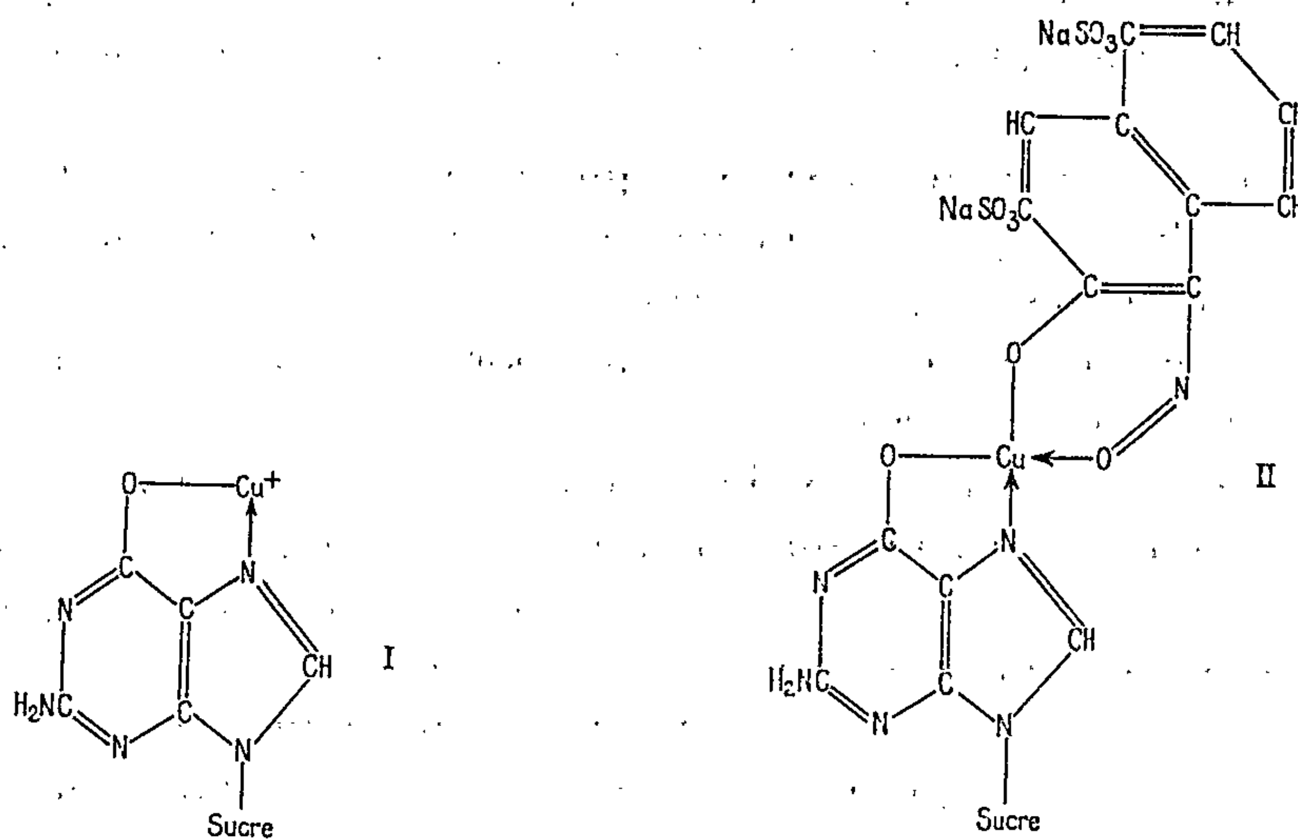
Grâce au choix des concentrations n'interviennent que les composés contenant 1 ou 2 molécules de nitroso R. On néglige en particulier les contributions de Cu^{++} et SCu.

Les valeurs de ε_1 et ε_2 déterminées sur des solutions ne contenant pas de DNA ont respectivement pour valeur $1{,}2 . 10^5$ et $3{,}5 . 10^4$ dans les conditions spécifiques d'enregistrement que nous avons utilisées.

2. *Résultats expérimentaux et discussion.* — 1° Dans un premier stade nous avons envisagé le cas où la mise en présence des deux systèmes DNA-cuivre et nitroso R-cuivre ne s'accompagne pas d'apparition d'un composé nouveau mais où seuls sont déplacés les équilibres chimiques. La connaissance des constantes de stabilité des complexes permet de calculer leurs concentrations respectives et, par suite, en utilisant les coefficients moléculaires déterminés précédemment, de calculer la courbe théorique d'absorption de résonance pour $g = 2{,}076$.

Nous avons effectué ce calcul en utilisant une machine électronique CAB 500 ([5]). Les équations détaillées que nous avons utilisées seront développées par ailleurs. Sur la figure 2 (courbe 1) nous avons tracé la courbe théorique calculée dans l'hypothèse précédente. Les écarts entre cette courbe et les résultats expérimentaux sont tels que nous devons envisager une réaction complémentaire.

2° Nous avons essayé de déterminer si les résultats expérimentaux sont compatibles avec l'existence d'un complexe ternaire qui aurait la formule (II). Sa configuration plane permet de considérer qu'il n'existe aucun empêchement stérique à sa formation.



Il est en outre susceptible de se former car l'ion cuivrique possède deux coordinences libres dans le complexe (I). Wacker et coll. ([6]) ont signalé une telle éventualité dans le cas du DNA, de l'ion Fe^{2+} et de la 1.10-phénanthroline. Il est par ailleurs bien connu que des complexes mixtes se forment fréquemment lorsque deux agents chélatants se trouvent simultanément en présence d'un ion métallique.

Les exemples en sont nombreux dans le cas des réactions enzyme-métal-substrat [([7]), ([8])].

Dans une telle hypothèse, il est possible de modifier les équations qui régissent les équilibres chimiques du système précédent en définissant pour le complexe ternaire un coefficient d'absorption moléculaire ε_3 et une constante de stabilité K_T qui répond à l'équation

$$K_T = \frac{[\mathrm{SCuN}]}{[\mathrm{S}].[\mathrm{CuN}]}$$

où [S] représente la concentration du site guanine libre et [SCuN] la concentration du complexe ternaire (II).

Le calcul a été mené de la manière suivante : pour une série de valeurs de K_T nous avons recherché une valeur de ε_3 qui présente une dispersion minimale pour l'ensemble des points expérimentaux. Les résultats, obtenus

comme précédemment à l'aide d'une machine CAB 500, conduisent aux conclusions suivantes :

— dans les limites des erreurs expérimentales sur h_n (6 %), une telle hypothèse est suffisante pour expliquer les mesures de résonance;

— le coefficient ε_3 est égal à $6{,}3.10^4 \pm 1.10^4$, l'erreur importante sur ce coefficient provient de l'incertitude expérimentale sur h_n;

— pour la même raison, la constante de stabilité K_T obtenue est relativement imprécise. La correction introduite est pratiquement maximale dès que K_T est égale à 10^6.

Dès que l'on a cette valeur les sites guanines actifs sont occupés à plus de 95 % par le complexe ternaire, donc même une forte augmentation de K_T ne conduit qu'à une très faible variation de la concentration en complexe ternaire.

Il est donc possible de considérer que la valeur $K_T = 10^6$ est une limite inférieure suffisante pour expliquer les résultats expérimentaux. Sur la figure 2 nous avons tracé la courbe calculée à partir de ces résultats. Les écarts avec la courbe expérimentale sont du même ordre de grandeur que la précision des mesures.

Conclusion. — Il est donc possible d'admettre que la présence, en solution, d'un DNA, d'un ion métallique et d'un agent complexant conduit à la formation d'un complexe ternaire. Le nombre de sites occupés par ce dernier, dans le cas du nitroso R, représente plus de 95 % des sites du DNA actifs vis-à-vis du cuivre, pour les conditions expérimentales utilisées.

Ce résultat est susceptible d'être étendu à un certain nombre d'ions métalliques et d'agents complexants. Il semble donc que les concepts classiques qui régissent les équilibres enzyme-métal-substrat puissent s'appliquer aux acides nucléiques. Ce mécanisme met en jeu la spécificité des sites, la morphologie de la macromolécule et les conditions du milieu. Il est en outre soumis à la dynamique du système biologique puisqu'il concerne des équilibres chimiques.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) C. Ropars et R. Viovy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3499.

(2) C. Ropars et R. Viovy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 731.

(3) C. Ropars et R. Viovy, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 408.

(4) A. E. Martell et M. Calvin, *Chemistry of metal chelate compounds*, Prentice Hall Inc., 1956, p. 503.

(5) F. J. C. Rossoti et H. Rossoti, *The determination of stability constants*, Mc Graw Hill, 1961.

(6) W. E. C. Wacker et B. L. Vallee, *J, Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 3257.

(7) A. E. Martell et M. Calvin, *Chemistry of metal chelate compounds*, Prentice Hall Inc., 1956, p. 403.

(8) M. Cohn et J. S. Leigh, *Nature*, 193, 1962, p. 1037.

(9) M. Telle, du Laboratoire de Physique cristalline de la Faculté des Sciences d'Orsay (Seine-et-Oise) nous a aidé à effectuer la programmation sur CAB 500 que nous avons utilisée.

(*Laboratoire de Biophysique,*
Muséum National d'Histoire naturelle,
61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Autoradiographie au microscope électronique de l'incorporation de leucine tritiée par l'hypophyse du Canard en culture organotypique.* Note (*) de Mme **Andrée Tixier-Vidal**, Mlle **Susan Fiske**, Mme **Renée Picart** et Mlle **Françoise Haguenau** [1], présentée par M. Bernard Halpern.

L'incorporation de leucine tritiée a été étudiée en microscopie électronique au niveau d'explants hypophysaires de Canard, en culture organotypique, qui sont constitués presque exclusivement de cellules à prolactine. Les étapes de la progression des protéines néosynthétisées sont décrites et certains caractères particuliers sont signalés : marquage simultané du noyau et de l'ergastoplasme, faible proportion de granulations marquées même après 2 h de contact.

Nous avons récemment décrit l'évolution cytologique de la préhypophyse du Canard en culture organotypique. Parmi les sept types cellulaires identifiés dans l'hypophyse *in situ*, seuls deux types persistent après 7 jours de culture. La cellule à prolactine constitue à elle seule la majorité des explants, sauf pour ceux provenant de la région caudale où elle est associée à la cellule à LH. L'aspect ultrastructural de ces cellules indique qu'elles sont bien fonctionnelles et la production autonome de prolactine est mise en évidence dans le milieu de culture [2].

Ce matériel nous a paru favorable à une étude autohistoradiographique au microscope électronique du métabolisme protéinique de la cellule hypophysaire. La multiplicité des explants (une cinquantaine pour une seule hypophyse), la simplification des types cellulaires (deux au lieu de sept), la possibilité de recueillir le produit de l'activité excrétrice soulignent l'intérêt d'un tel matériel.

L'autohistoradiographie combinée à la microscopie électronique a déjà permis d'étudier les étapes de la synthèse des protéines dans les cellules du pancréas exocrine [3], les chondrocytes [4], les cellules thyroïdiennes [5], les cellules nerveuses [6] et les cellules de la glande mammaire [[7], [8]]. Il n'existe à notre connaissance aucun travail de ce type pour les cellules hypophysaires. En microscopie conventionnelle, l'étude autoradiographique de l'incorporation de glycine tritiée par l'hypophyse du Rat a permis à Siperstein [9] de montrer que le maximum d'incorporation est atteint en 90 mn pour la majorité des types cellulaires; cependant, cette méthode ne permet pas une étude à l'échelle intracellulaire.

Nous avons utilisé comme précurseur la leucine tritiée, nous appuyant sur la présence de leucine dans la prolactine de Mouton et bien qu'il n'existe aucune donnée sur la structure chimique des hormones hypophysaires des Oiseaux. En absence de données préliminaires sur le processus d'incorporation d'un acide aminé marqué par l'hypophyse *in vitro*, nous avons recherché tout d'abord le meilleur temps pour un marquage optimal des structures cellulaires; pour cela la leucine est laissée en contact avec

les explants pendant des temps variables et, après rinçage, les fragments sont immédiatement fixés. Dans la mesure où le processus d'incorporation de la leucine est un phénomène continu, cette méthode ne permettra pas d'étudier clairement le processus d'excrétion, mais elle doit permettre de suivre les étapes de la progression des protéines néosynthétisées dans les organites cellulaires.

Matériel et méthodes. — La technique de culture d'organes a été décrite récemment ([2]). Les explants de petite taille (0,5 mm^3) sont cultivés pendant 13 jours, le milieu de culture étant renouvelé tous les 2 ou 3 jours. Après 13 jours de culture, on incorpore à du milieu de culture frais de la DL-leucine 4-5 T, d'activité spécifique 7,6 Ci/mM, à la dose de 100 µCi (1re série) ou 400 µCi (2e série) pour 0,5 cm^3 de milieu. Une goutte de ce milieu est déposée sur la lamelle supportant trois explants. Les pièces sont remises immédiatement à l'étude à 37°. Les temps de contact sont de 2, 5, 10, 15, 20 et 30 mn, 1 h et 2 h. Les pièces sont ensuite transportées dans trois bains successifs de milieu de Tyrode, fixées dans la glutaraldéhyde à 4 % et postfixées dans l'acide osmique puis enrobées à l'araldite. Les coupes d'environ 750 à 850 Å sont effectuées à l'aide d'un microtome Porter-Blum MT 2 et déposées sur une lame porte-objet recouverte d'une membrane de collodion selon la technique de Granboulan ([10]). Elles sont ensuite colorées à l'acétate d'uranyle en solution alcoolique, recouvertes d'une pellicule de carbone [Droz ([11])] et plongées dans l'émulsion Gevaert NUC 307 diluée à parties égales. Les temps d'exposition sont pour la première série d'un mois et demi et deux mois, et pour la seconde série de 12 à 14 jours. Les radioautographies sont développées pendant 5 mn à 20°C dans le révé-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Marquage important du noyau et du nucléole (30 mn de contact). (G × 30 000.)

Planche II.

Marquage de l'ergastoplasme après 10 mn (*fig.* 2, G × 24 000) et après 20 mn (*fig.* 3, G × 25 200). Noter la localisation du marquage au niveau des membranes et des lacunes ergastoplasmiques.

Planche III.

Différentes étapes du marquage de l'appareil de Golgi.

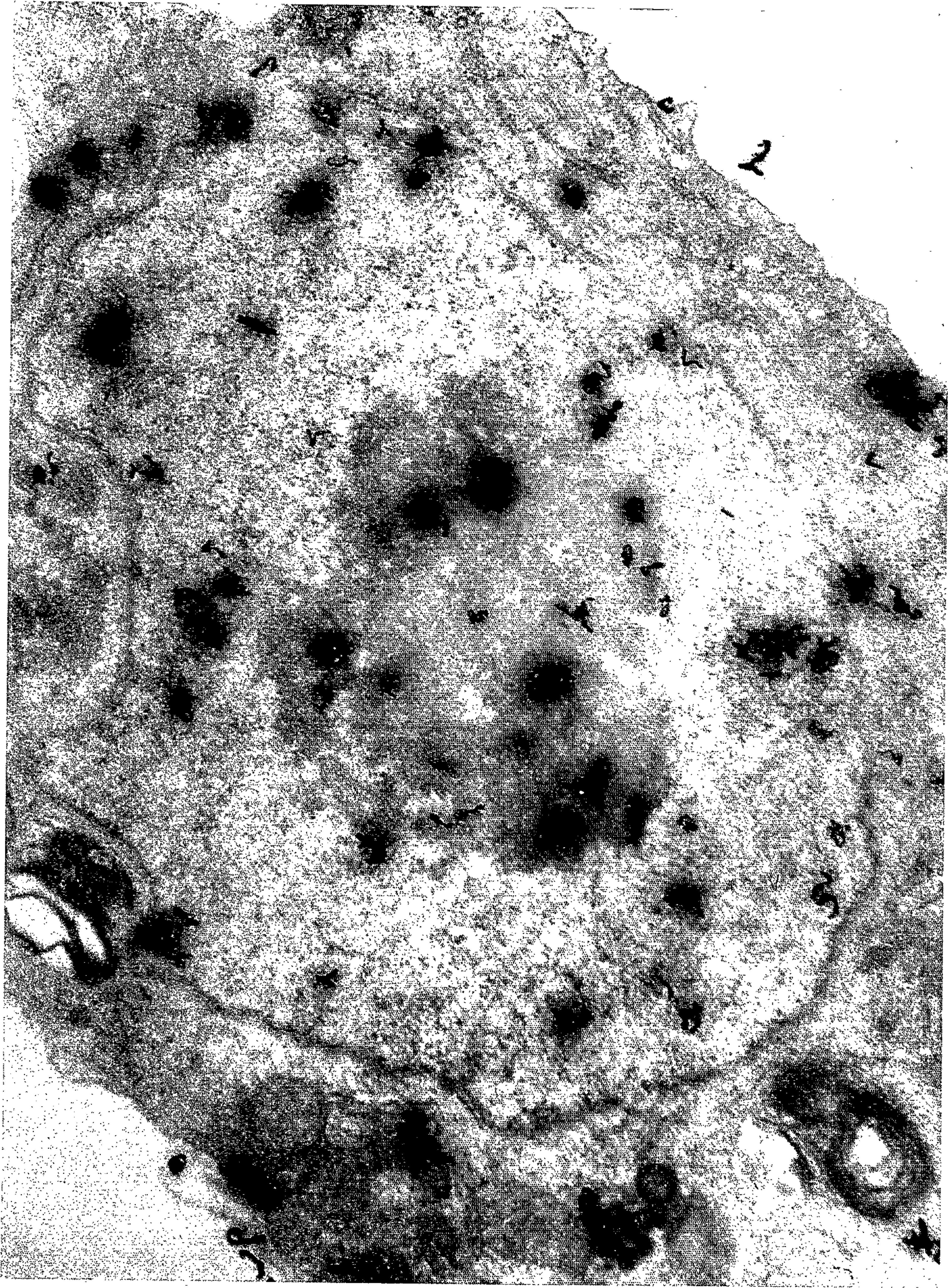
Fig. 4 (G × 17 000). — Après 15 mn de contact, les grains d'argent sont à la périphérie.

Fig. 5 (G × 46 500). — Après 20 mn de contact, les grains sont au centre.

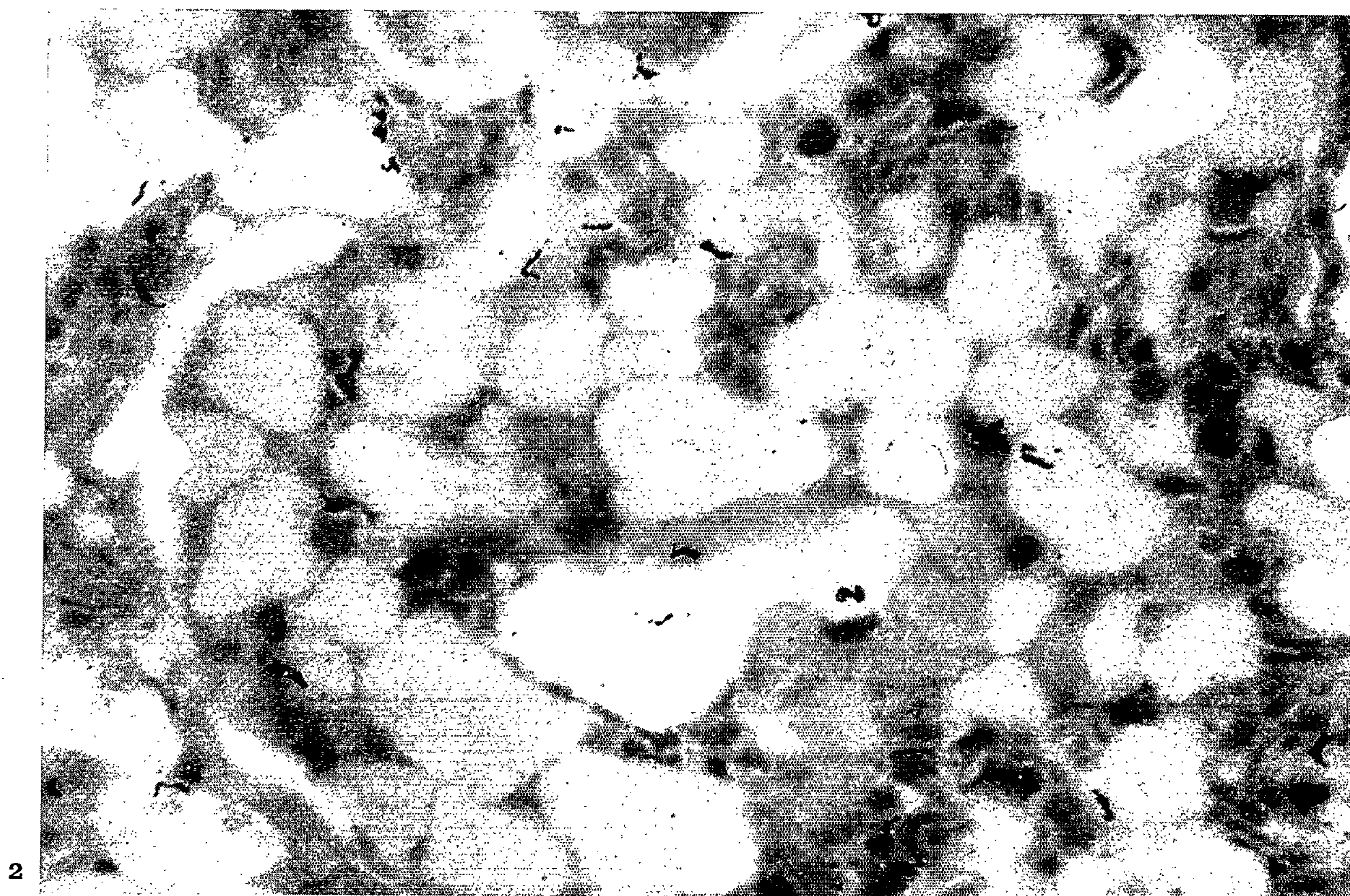
Fig. 6 (G × 25 200). — Après 1 h de contact, marquage du centre de l'appareil de Golgi (deux flèches), d'un lysosome (une flèche), extrême début du marquage des grains.

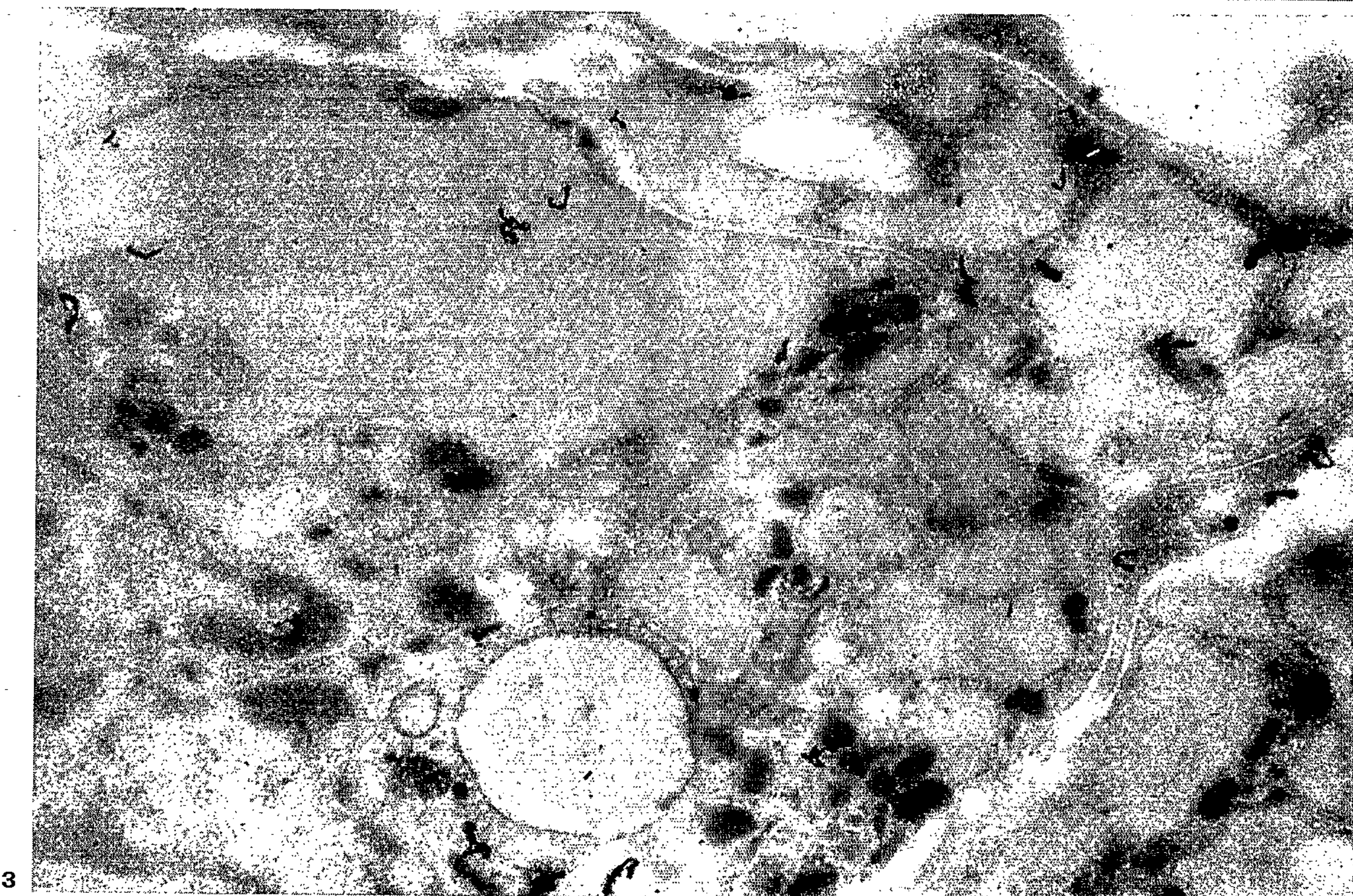
Planche IV.

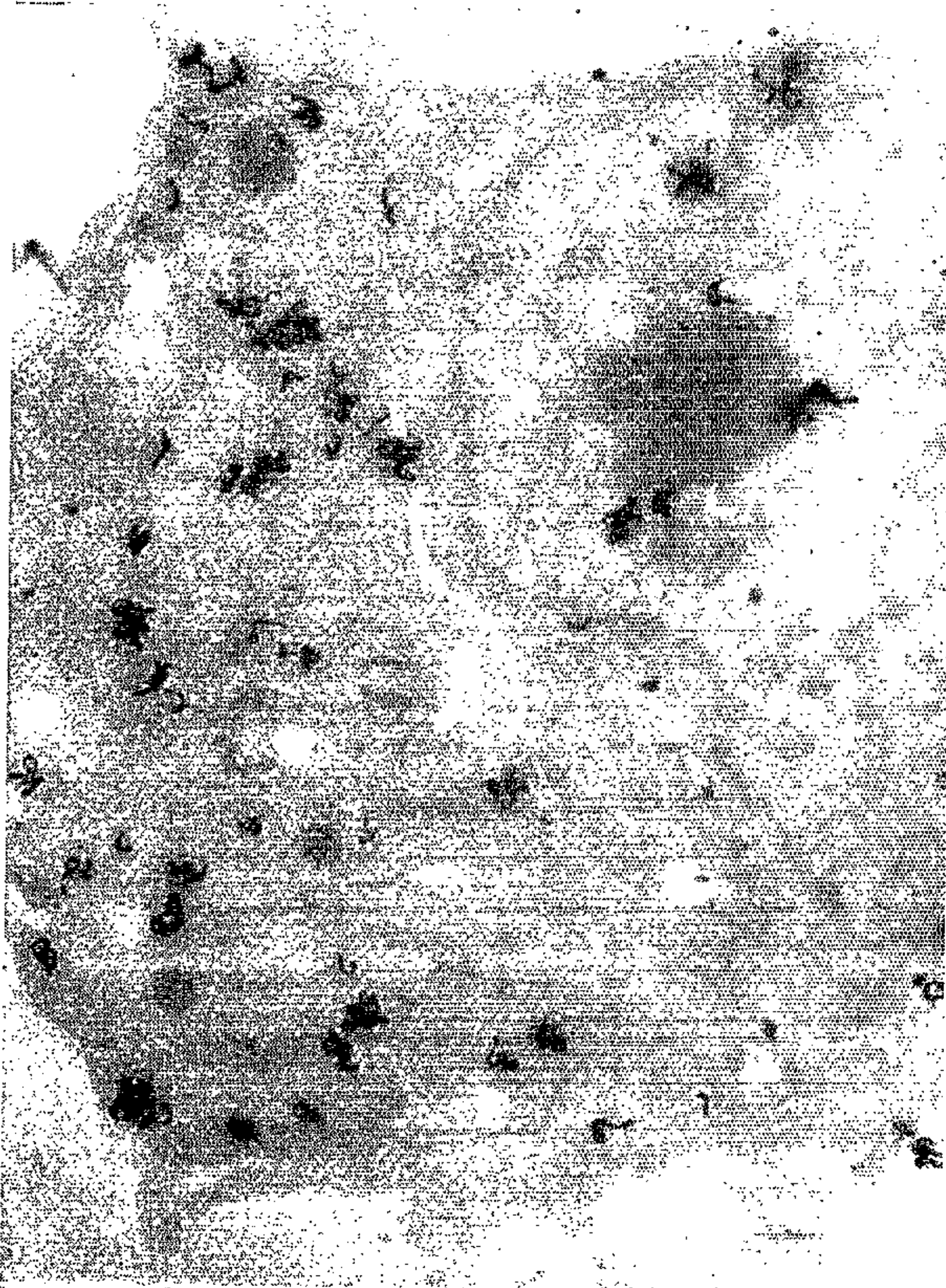
Fig. 7 (G × 36 000). — Après 2 h de contact, la proportion des grains marqués est faible.



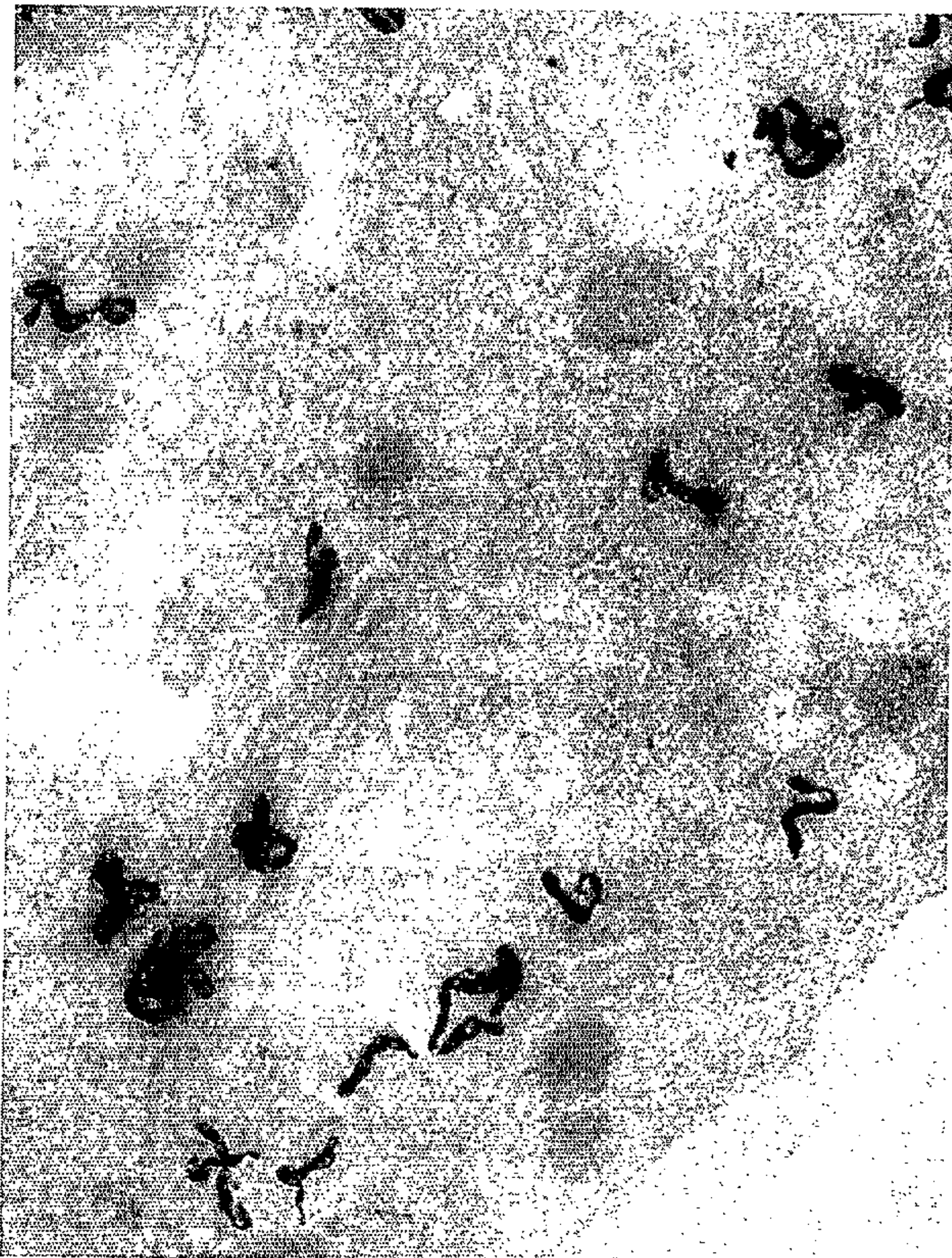
1


2

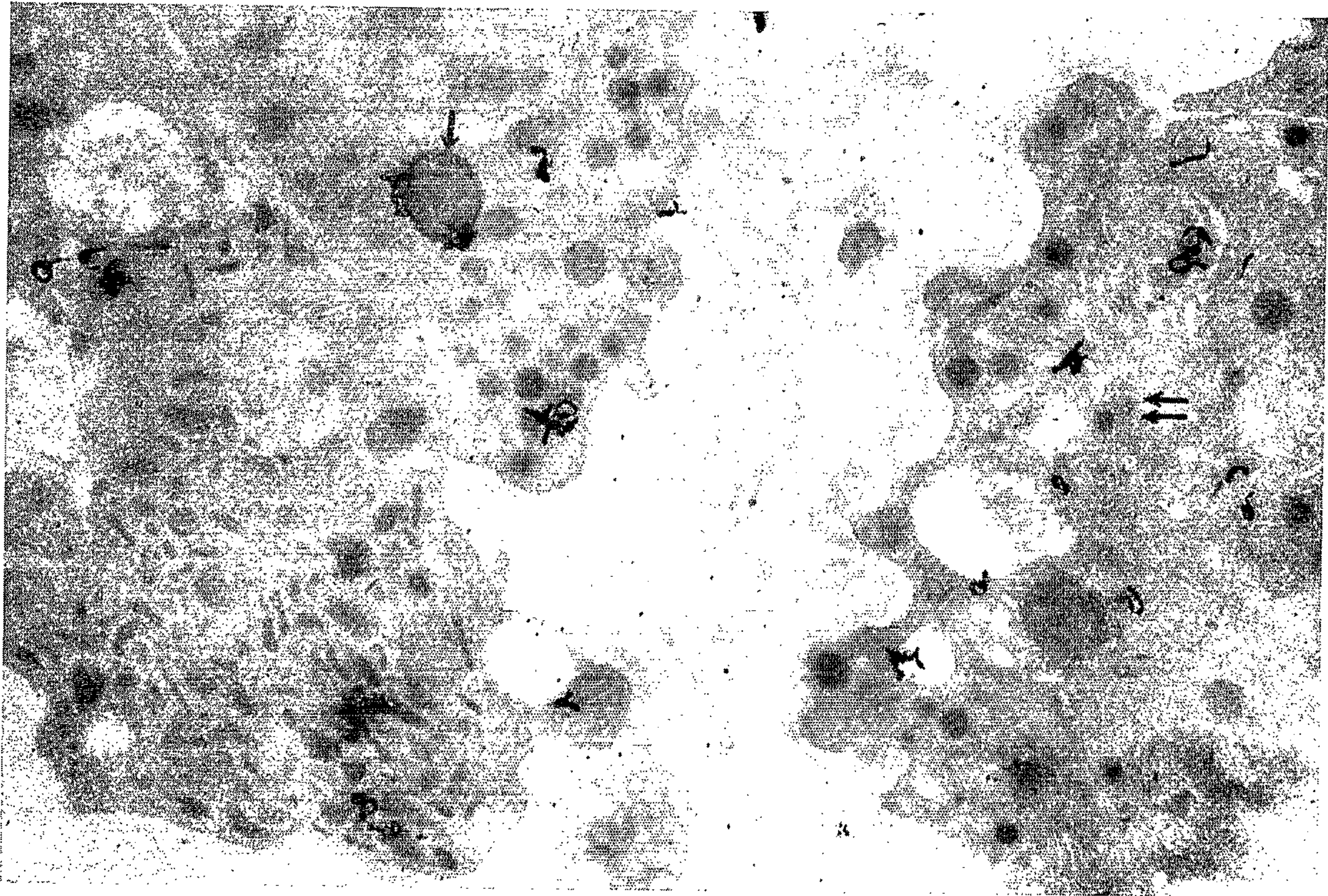

3



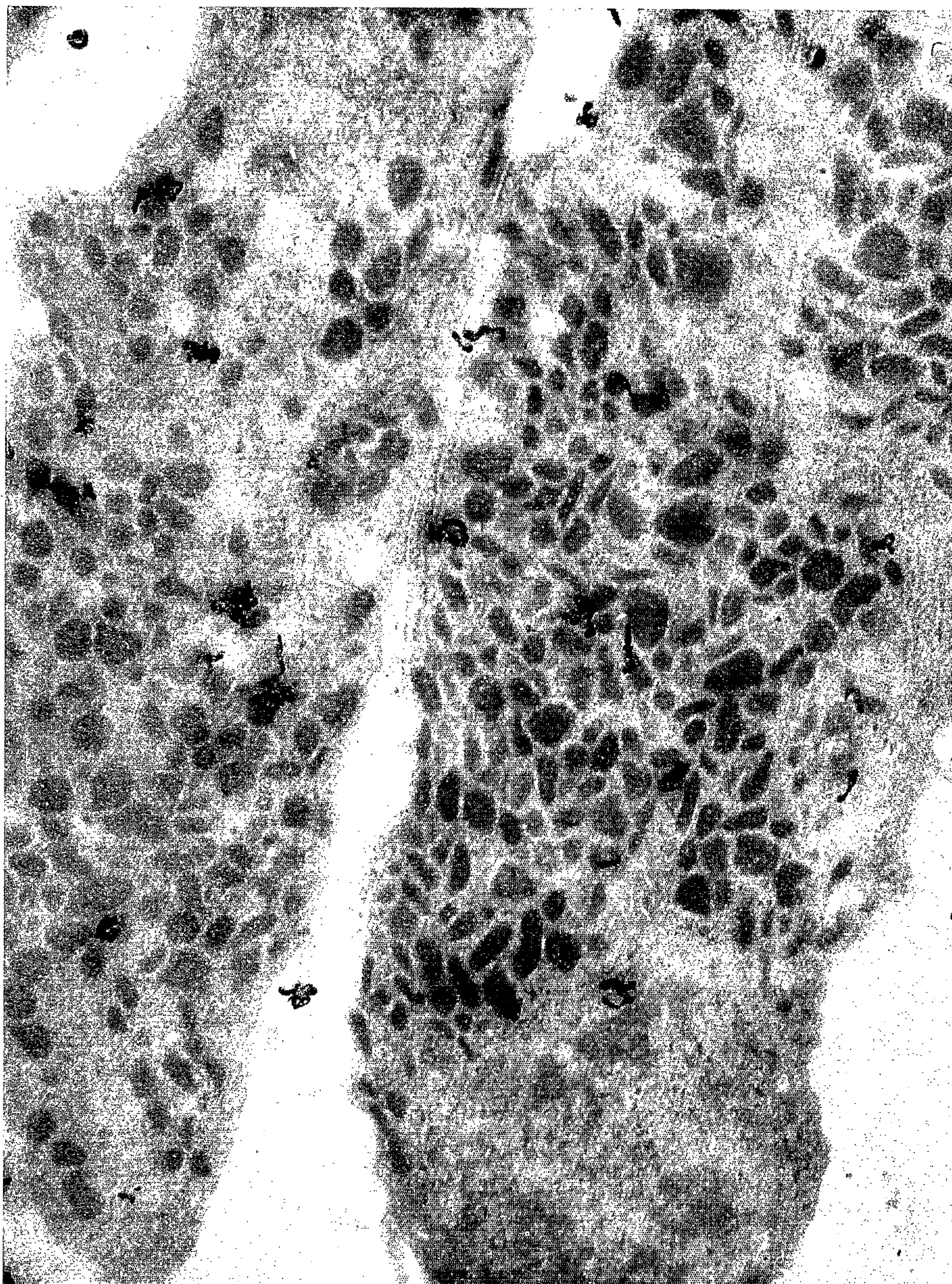
4



5



6



7

lateur D 19 de Kodak fraîchement préparé et fixées pendant 10 mn. La membrane est ensuite décollée de la lame et transférée sur des treillis. Ceux-ci sont examinés au Elmiskop Siemens EMU II.

Résultats. — Quel que soit le temps de contact avec le milieu marqué, la radioactivité n'est détectable qu'au niveau des cellules ou à leur stricte périphérie. Les nombreuses lacunes qui séparent les cordons ou les massifs cellulaires au sein de chaque explant sont très pauvres en grains d'argent (*fig.* 6). Ceci atteste bien que le marquage observé au niveau des cellules est spécifique, c'est-à-dire révélateur de protéines nouvellement synthétisées ayant incorporé la leucine marquée.

Après 2 et 5 mn de contact, les grains d'argent, encore peu abondants se rencontrent exclusivement au niveau du noyau et de l'ergastoplasme. Au niveau du noyau, ils sont localisés de préférence, soit sur le nucléole, soit sur la chromatine (*fig* 1) ; quantitativement, ils semblent aussi nombreux que sur le cytoplasme. Au niveau de l'ergastoplasme les grains d'argent sont attachés aux ribosomes, mais on peut aussi les observer à l'intérieur des lacunes ergastoplasmiques quand celles-ci sont dilatées (*fig.* 2 et 3). Dans quelques cellules, les grains sont déjà proches de la zone golgienne. Après 10 mn, le marquage des mêmes structures s'accroît. Après 15 mn le marquage du noyau, des ribosomes et du contenu des lacunes ergastoplasmiques s'amplifie, mais en outre des grains d'argent apparaissent nettement sur l'appareil de Golgi. Cependant, ils ne sont pas encore au centre de celui-ci : ils s'observent dans les vacuoles périphériques et à l'extrémité des empilements de saccules étirés (*fig.* 4). On remarque que la proportion de grains d'argent attachés au noyau représente encore environ 40 à 50 % de la radioactivité totale de la cellule.

Après 20 mn, le marquage de l'appareil de Golgi devient plus important : les grains d'argent se rencontrent au centre de la zone golgienne, à l'intérieur des vacuoles et dans la zone médiane des empilements de saccules (*fig.* 5 et 6). On les trouve fréquemment sur les lysosomes associés à l'appareil de Golgi (*fig.* 6). Ces faits sont plus ou moins accusés selon les cellules. Ils se généralisent après 30 mn.

A partir de ces temps de contact, le marquage de la zone golgienne devient quantitativement prédominant par rapport au marquage de l'ensemble de la cellule. Ce n'est qu'après 1 à 2 h de contact avec la leucine tritiée que des granulations de type sécrétoire, marquées d'un grain d'argent s'observent avec certitude. La proportion de celles-ci reste faible (5 à 10 %). Ces granulations marquées semblent distribuées au hasard dans le territoire cytoplasmique (*fig.* 7).

Discussion. — Les étapes de la progression de la radioactivité, et donc des protéines néosynthétisées, à l'échelle intracellulaire sont bien les mêmes que celles déjà mises en évidence pour d'autres types cellulaires. Elles se succèdent dans l'ordre suivant : ergastoplasme, zone de Golgi, granulations.

Cependant, les cellules hypophysaires, au moins dans les conditions de la culture organotypique, paraissent se distinguer par trois ordres de faits :

1° le marquage du noyau paraît quantitativement plus important que dans les autres cellules étudiées jusqu'ici : ce phénomène semble aussi intense que l'incorporation observée au niveau de l'ergastoplasme;

2° la progression de la radioactivité au niveau de la zone golgienne est lente puisque les premiers grains d'argent s'observent déjà après 10 mn de séjour dans le milieu tritié, tandis que le marquage total de la zone golgienne demande 20 à 30 mn de contact;

3° la proportion de granulations marquées reste faible, même après 2 h de contact, ce qui indique vraisemblablement que la vitesse de renouvellement des granulations hypophysaires est faible. Ceci serait en accord avec les résultats de Siperstein obtenus en microscopie conventionnelle et *in vivo* : ce n'est que 90 mn après l'injection que la radioactivité des cellules commence à décroître très lentement.

Nos résultats montrent d'autre part, comme on pouvait s'y attendre, que l'incorporation de la leucine tritiée par les cellules hypophysaires *in vitro* est un phénomène continu. Pour pousser plus avant nos interprétations il est donc nécessaire maintenant d'étudier la migration des protéines néosynthétisées en l'absence de toute incorporation nouvelle de leucine tritiée, c'est-à-dire par des expériences de « pulse-labeling ».

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) Ce travail a été effectué en partie avec l'aide du Grant C-62-02 du United States Public Health Service.

(2) A. Tixier-Vidal et D. Gourdji, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 805.
(3) L. G. Caro et G. Palade, *J. Cell. Biol.*, 20, 1964, p. 473.
(4) J. P. Revel et E. D. Hay, *Z. Zellforsch.*, 61, 1963, p. 110.
(5) B. Young, N. J. Nadler, C. P. Leblond et B. Mitmaker, *Endocrinol.*, 74, 1964, p. 333.
(6) B. Droz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 320.
(7) S. R. Wellings et J. R. Philip, *Z. Zellforsch.*, 61, 1964, p. 871.
(8) S. Fiske, V. Courtecuisse et F. Haguenau (en préparation).
(9) E. R. Siperstein, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 521.
(10) P. Granboulan, N. Granboulan et W. Bernhard, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 75.
(11) B. Droz, Communication personnelle.

(*Laboratoire d'Histophysiologie et Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France.*)

BIOCHIMIE. — *Études sur les glycoprotéides. Mise en évidence d'une liaison de l'acide aspartique et de la glucosamine dans la transferrine humaine.* Note (*) de Mlle **Geneviève Spik**, MM. **Michel Monsigny** et **Jean Montreuil** (¹), transmise par M. Jean Roche.

Les auteurs démontrent que la transferrine humaine contient deux groupements glycanniques unis au groupement protidique par une liaison du type « N-β-aspartyl-glucosylamine ».

Dans une Note antérieure (²), nous avons montré que l'acide aspartique était engagé dans la liaison glycanne-protéine de la transferrine humaine. Dans la présente Note, nous rapportons les résultats d'une deuxième série de travaux qui nous permettent de démontrer que l'acide aspartique est lié à la glucosamine et que la liaison est, comme dans l'ovalbumine, de type « N-β-aspartyl-glucosylamine ».

Mode opératoire. — L'hydrolyse pronasique de deux échantillons de transferrine humaine (³), d'une part, l'isolement des glycopeptides, d'autre part, ont été effectués dans des conditions identiques à celles que nous avons décrites dans la Note précédente (²), à la différence près que la transferrine avait été préalablement débarrassée de l'acide N-acétylneuraminique par une hydrolyse sulfurique douce (H_2SO_4, 0,1 N, à 80°C, pendant 1 h). Les résultats que nous avons obtenus peuvent se résumer de la manière suivante.

Résultats. — A partir des deux hydrolysats précédents, nous avons isolé par électrophorèse préparative à pH 3,9, quatre glycoprotides dont la composition, exprimée en résidus d'acides aminés pour 10 résidus de glucosamine, est précisée dans le tableau ci-dessous. Les glycopeptides II et III, d'une part, le glycopeptide IV, d'autre part, possèdent, respectivement, une composition voisine de celle des glycopeptides DEAE-GP II et DEAE-GP III de Jamieson (⁴).

	Hydrolysat n° 1.		Hydrolysat n° 2.	
	Glycoprotide I.	Glycoprotide II.	Glycoprotide III.	Glycoprotide IV.
Glucosamine..........	10	10	10	10
Acide aspartique.......	2,5	2,24	1,64	2,04
Sérine................	0,25	2	1,50	–
Lysine...............	–	–	–	1,88
Thréonine...........	–	0,14	–	–
Acide glutamique......	–	0,10	–	–
Glycocolle...........	–	0,20	–	–

La structure chimique des quatre glycoprotides a été déterminée sur la base des résultats expérimentaux suivants :

1° L'application de la méthode de dinitrophénylation de Biserte et Osteux (⁵) montre que la totalité de l'acide aspartique, dans les glyco-

peptides I et IV, et la totalité de la sérine, dans les glycopeptides II et III, se trouvent en position N-terminale. Ces résultats impliquent l'existence de deux chaînes glycanniques dans la transferrine humaine.

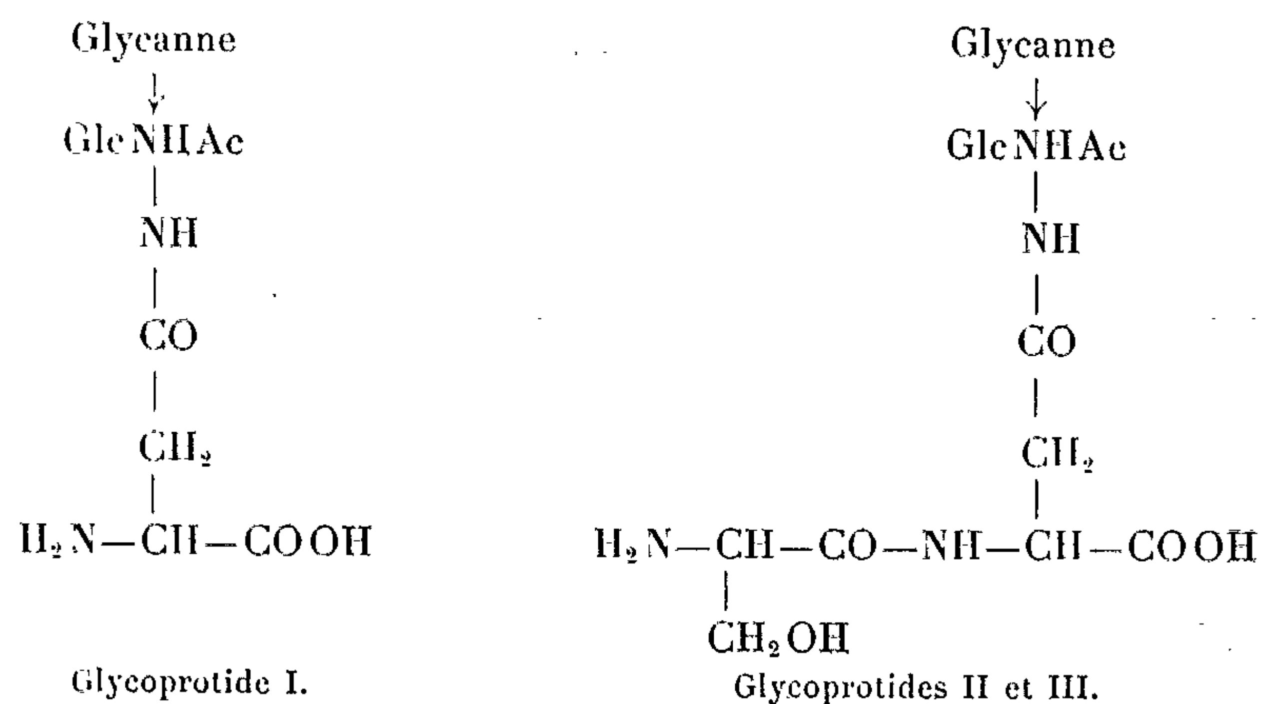
2° La leucine-aminopeptidase libère la sérine des glycopeptides II et III et conduit à des glyco-aminoacides qui renferment uniquement de l'acide aspartique et sont identiques au glyco-aminoacide I.

3° La méthode de dégradation récurrente d'Edman, modifiée par Konigsberg et Hill (6) et par Light et Greenberg (7), appliquée au glycopeptide III, fournit le dérivé phénylthiohydantoïnique (dérivé PTH) de la sérine et libère un glyco-aminoacide qui ne renferme plus que de l'acide aspartique. Appliquée au glycopeptide IV, elle libère l'ε-phénylthiocarbamyl-lysine et donne le dérivé PTH d'un glyco-aminoacide dont l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique 5,6 N fournit le dérivé PTH de l'acide aspartique.

4° L'hydrolyse partielle des glyco-aminoacides ne renfermant plus que de l'acide aspartique (glyco-aminoacide I et glyco-aminoacides obtenus par hydrolyse des glycopeptides II et III par la leucine-aminopeptidase (*voir* 2°) effectuée selon le protocole expérimental décrit par Adam-Chosson (8) (HCl 1,5 N; à 100°C pendant 1,5 h) conduit à un glyco-aminoacide qui a été isolé par électrophorèse préparative sur papier à pH 3,9. Il est constitué uniquement de glucosamine et d'acide aspartique dans les proportions 1 : 1 et possède le comportement électrophorétique (vitesse de migration cathodique, à pH 3,9, légèrement inférieure à celle de la glucosamine) de la 1-(β-aspartyl)-2-amino-1.2-didéoxy-glucosylamine obtenu par hydrolyse chlorhydrique, effectuée dans les conditions précédentes, de la 1-(β-aspartyl)-2-acétamido-1.2-didéoxyglucosylamine (9). Il donne, en outre, avec le réactif à la ninhydrine, la même coloration caractéristique que la 1-(β-aspartyl)-2-amino-1.2-didéoxyglucosylamine.

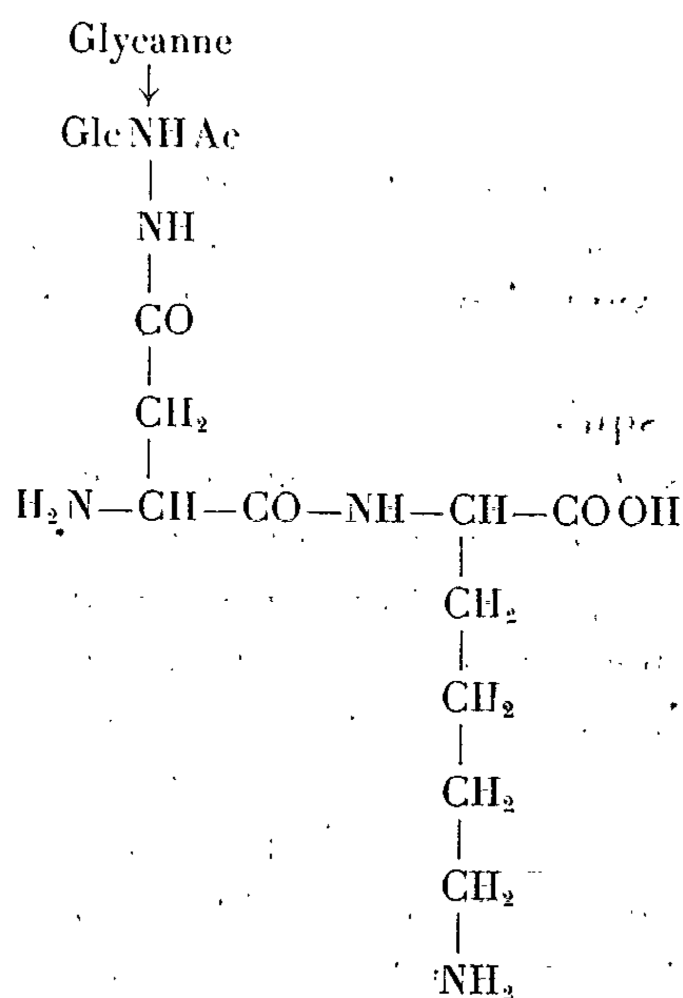
Conclusions. — Les conclusions que nous pouvons tirer de notre étude sont les suivantes :

1° Les schémas de structure que nous proposons pour les glycoprotides I, II, III et IV sont les suivants :



Glycoprotide I.

Glycoprotides II et III.



Glycoprotide IV.

2° La transferrine humaine possède deux groupements glycanniques unis, l'un et l'autre, au groupement protidique, d'une part, par la N-acétyl-glucosamine et, d'autre part, par l'acide aspartique, vraisemblablement par une liaison N-β-aspartyl-glucosylaminique.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Contrat 61-FR-170).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. Francis Décamps.

(2) G. Spik, M. Monsigny et J. Montreuil, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4282.

(3) La firme Behring Werke de Marburg a. Lahn nous a fourni les échantillons de transferrine humaine nécessaires à nos travaux.

(4) G. A. Jamieson, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 17, 1964, p. 775.

(5) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.

(6) W. Konigsberg et R. J. Hill, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2547.

(7) A. Light et J. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 258.

(8) A. Adam-Chosson, *Thèse Doct. Sci.*, Lille, 1964.

(9) Les Professeurs A. Neuberger, R. D. Marshall et I. Yamashina nous ont adressé des préparations de cette substance.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Genèse et évolution de corpuscules intranucléaires au cours de l'infection par ribovirus cytoplasmiques, originellement latents.* Note (*) de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Henri Bénard.

Notre étude porte jusqu'ici ([1]), d'une part sur trois catégories de souches cellulaires entretenues *in vitro* : *a*. sous-lignée BHK 21/13 de cellules rénales du Hamster où se perpétue un virus latent auquel nous avons communiqué, par voie expérimentale, un pouvoir de multiplication intense et durable; *b*. sous-lignée BHK 21/13 sur laquelle nous cultivons le virus latent que nous avons signalé dans la cellule du carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris ([2]) et dont nous avons obtenu ensuite l'isolement; *c*. souches cancéreuses H 54 (A, B, C) provenant de cancers induits chez le Hamster adulte (*lignée d, ci-après*); d'autre part, sur deux souches de cancers solides du Hamster syrien, transmis par greffe : *d. souche* H 54, provoquée par inoculation de cultures de (*a*), par voie intrapéritonéale chez l'adulte; *e. souche* 22 *bis*, résultant de l'inoculation de lysats de cellules de (*b*), par voie sous-cutanée, au nouveau-né.

Les points communs à ces cellules sont qu'elles proviennent du Hamster et qu'elles donnent ou ont donné culture à un virus, originellement latent et secondairement activé, soit virus de BHK 21/13, soit virus de Krebs 2. Tous deux sont à virions voisins, apparents seulement dans le cytoplasme, où ils font dégénérer le chondriome; ils sont pourvus d'un nucléoïde à acide ribonucléique, comme le montrent les images électroniques après test à la RNase et comparativement à la DNase. Enfin, ces cellules sont carcinogènes (*a* et *b*), ou cancéreuses (*c*, ainsi que *d* et *e*). Ajoutons que les virions d'origine se retrouvent, bien que rares, dans les cancers H 54 à incubation courte chez l'adulte, puis, abondamment, dans les cultures H 54 (virus et cellules de Hamster), mais qu'ils ne sont pas mis en évidence dans les cancers 22 *bis*, l'inoculation ayant été faite au nouveau-né et

Explication des Planches.

Microphotographies au microscope électronique Hitachi HU 11 B. Explications dans le texte. N, noyau; C, cytoplasme; Ce, centrosome; Md, mitochondrie en dégénérescence; RM, reliquats mitochondriaux; V, virus (plages).

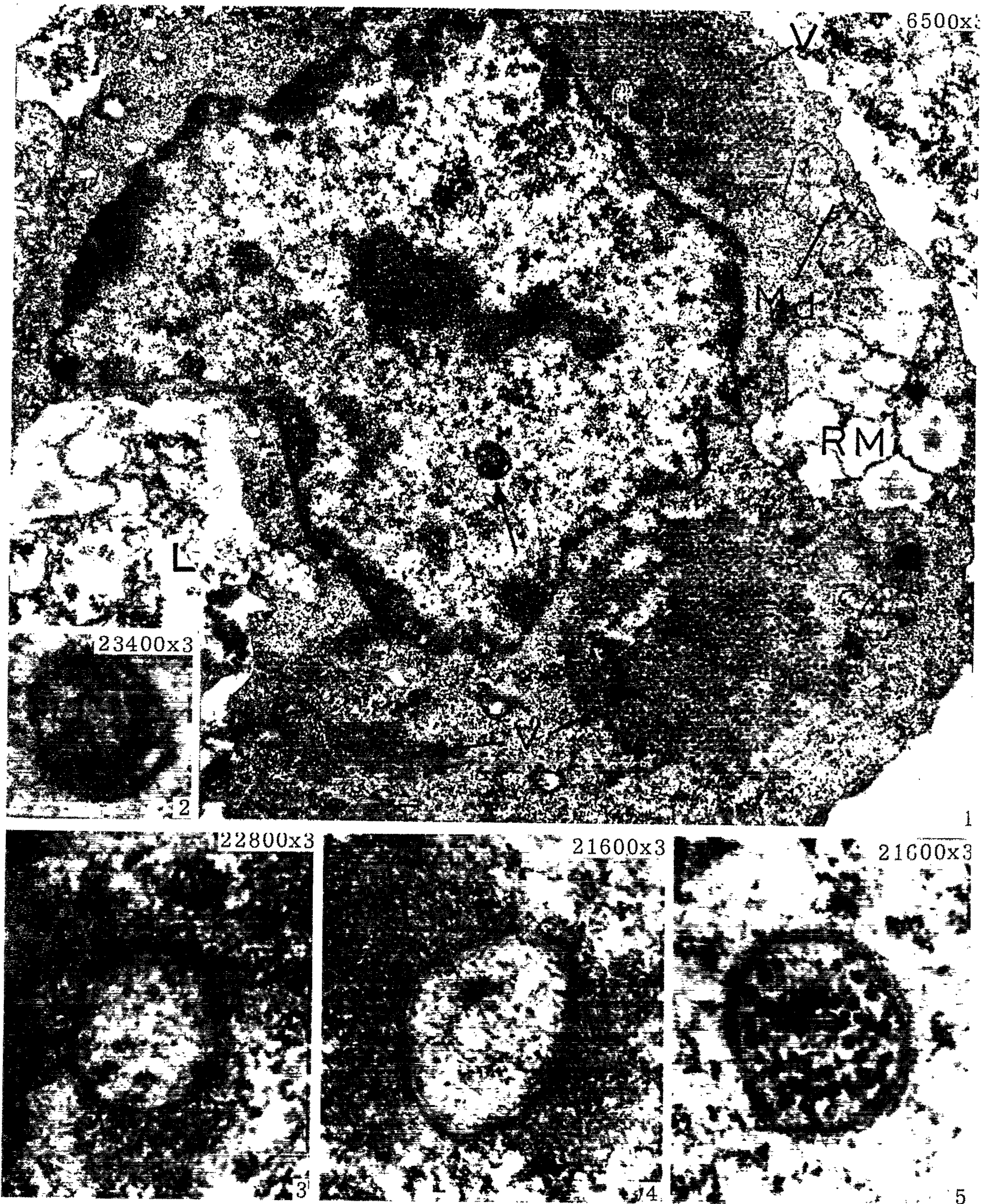
Fig. 1 à 5. — Sous-lignée BHK 21/13 du Hamster, avec culture du virus isolé de l'ascite carcinomateuse Krebs 2 de la Souris.

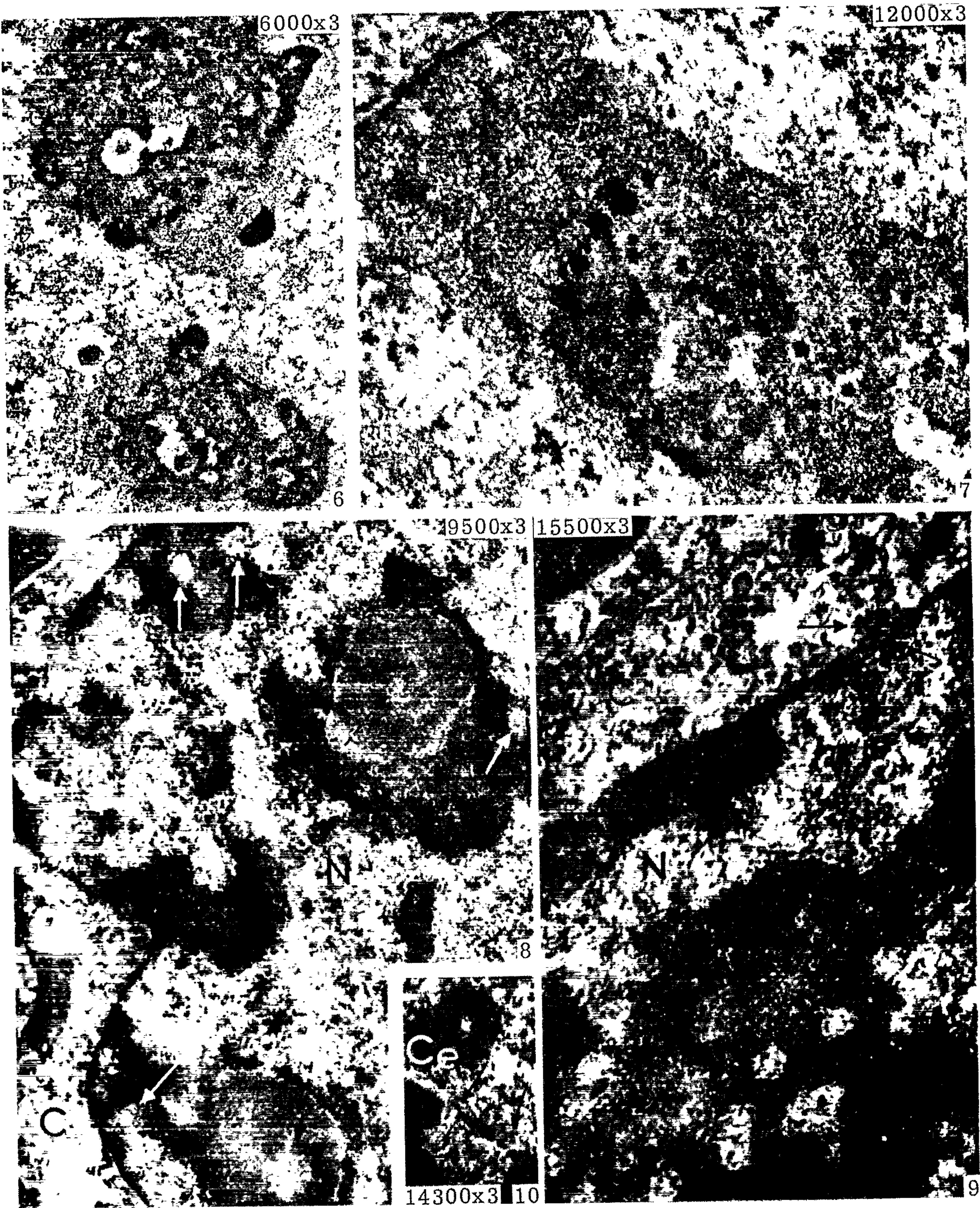
Fig. 6 et 7. — Même sous-lignée avec virus autochtone.

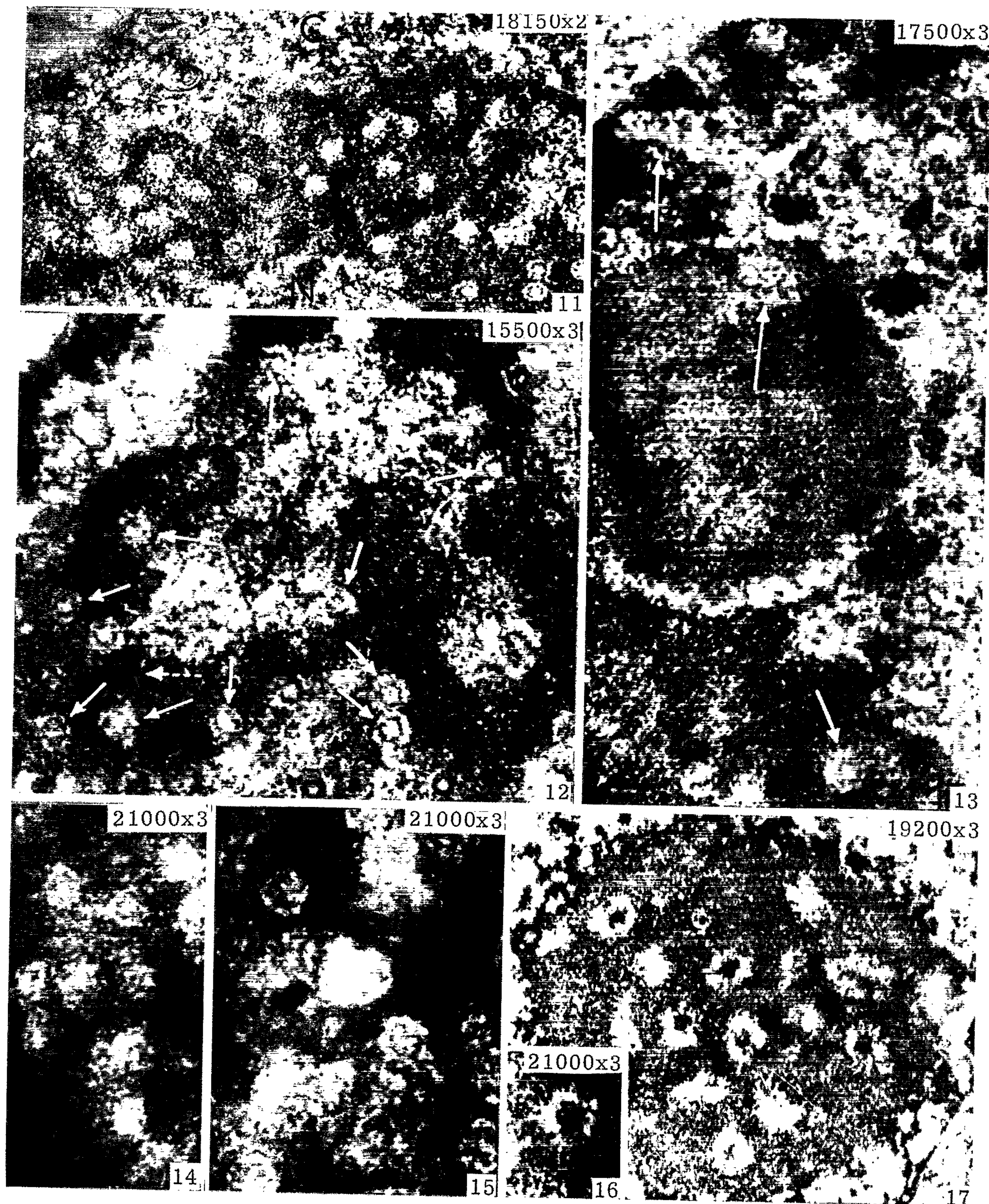
Fig. 8 à 23. — Souche cancéreuse H 54 B.

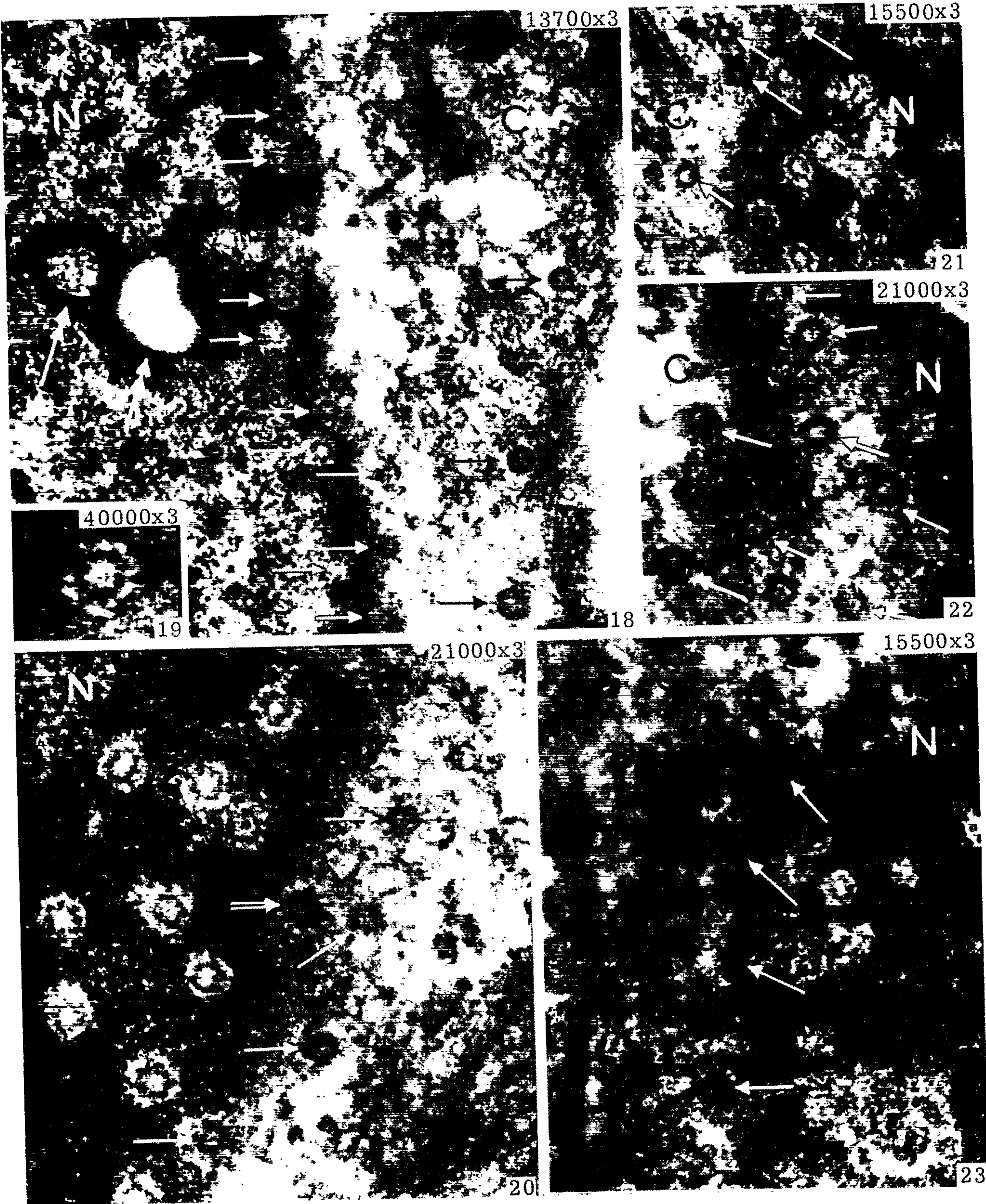
Fig. 24 à 31. — Cancer solide 22 *bis* du Hamster.

Fig. 1 à 7 et 24 à 29 : fixation à l'acide osmique et coloration à l'acétate d'uranyle alcoolique. Traitement aux nucléases et témoin. Fig. 8 à 13, 18 à 23, 30 et 31 : RNase; Fig. 14 : témoin; Fig. 15 : DNase; Fig. 16 : témoin intranucléolaire; Fig. 17 : RNase et DNase : nucléole.


6500x3
V
M
RM
L
23400x3
2
1
22800x3
3
21600x3
4
21600x3
5


6000x3
6
12000x3
7
9500x3
N
8
C
15500x3
N
9
Ce
14300x3
10


18150x2
11
15500x3
12
17500x3
13
21000x3
14
21000x3
15
21000x3
16
19200x3
17


13700x3
N
C
18
40000x3
19
15500x3
C
N
21
21000x3
C
N
22
21000x3
N
20
15500x3
N
23


16500x3
9000x3
36500x3
Ce
24
25
26500x3
26500x3
26500x3
27
28
29
26
12000x3
12000x3
30
31

l'apparition s'étant produite chez l'adulte (virus de Souris et cellules de Hamster). Les virions forment, dans les cellules qu'ils infectent, de grandes plages localisées uniquement au cytoplasme : les techniques de la microscopie électronique ne permettent pas de les détecter dans le noyau; apparemment, cette forme de virogenèse est exclusivement cytoplasmique. Mais si les cellules sont soumises à l'action de la ribonucléase, on découvre, dans le noyau, l'existence de nombreux corpuscules caractéristiques; leur genèse à partir du nucléole et leur cycle intranucléaire peuvent être suivis. C'est l'objet de la présente Note.

Techniques. — Ce sont celles indiquées précédemment [3]. Pour l'action des nucléases (cristallisées, *Worthington*) : fixation *in situ* au formol *Merck* neutralisé à pH 7, à 10 % dans le liquide de Eagle, pendant 6 h, à 2°C; cinq lavages en 15 h environ au liquide de Eagle à 2°C. Traitement par : soit RNase (1 mg/ml), soit DNase (2 mg/ml, avec $MgSO_4$, 10^{-3}), soit mélange des deux enzymes, pendant 7 h à 37°C. Postfixation dans l'acide osmique à 4 % dans l'eau distillée, dilué de moitié par le liquide de Eagle, lavage de 30 mn au liquide de Eagle. Précisons qu'une partie du matériel sert de témoin dans chaque cas et subit les mêmes opérations, sauf l'action des nucléases : ces témoins sont incubés pendant 7 h dans le tampon acétate-véronal qui sert à dissoudre ces enzymes. La coloration à l'acétate d'uranyle alcoolique est seule appliquée.

1° Examinons d'abord, après fixation osmiée suivie d'un court lavage, la cellule BHK 21/13 à la période d'état, dans laquelle cultive le virus isolé de l'ascite carcinomateuse Krebs 2 (*fig.* 1). Dans le cytoplasme sont disposées de vastes plages virales (V), quelques mitochondries en dégénérescence (Md) et des reliquats mitochondriaux (RM) totalement dégénérés [3]; certaines zones du cytoplasme entrent déjà en lyse (L), par effet cytopathogène. Le noyau présente de larges zones hyperchromatiques centrales; d'autres sont disséminées dans un nucléoplasme dont les espaces paraissent vides, ou bien sont marginales; de nombreuses loges sont creusées dans la chromatine marginale. Des inclusions existent assez fréquemment dans de tels noyaux (*fig.* 1, *flèche*, et *fig.* 2); elles peuvent dépasser 600 mμ, sont entourées d'une paroi ou membrane (*fig.* 3 à 5) et renferment parfois des granulations nombreuses (*fig.* 5).

Dans les cellules BHK 21/13, et H 54, avec virus latent à croissance activée, se retrouvent des aspects analogues aux précédents. Dans tous ces cas, pendant le développement corrélatif des colonies virales, uniquement dans le cytoplasme, les nucléoles (*fig.* 6 et 7) sont hyperplasiées, hyperchromatiques, parsemés de loges ou lacunes irrégulières et d'amas plus ou moins denses de granulations sombres.

2° Observons maintenant le matériel, essentiellement la cellule H 54 B, après traitement par la RNase. Dès les stades initiaux les nucléoles, d'aspect général encore sensiblement normal, offrent de petites zones alvéolaires (*fig.* 8, *flèches pointillées*). Le nucléoplasme qui est digéré et se détache

en négatif est, dans sa quasi-totalité, d'aspect végétant. Des ramifications bourgeonnantes se prolongent au sein de la chromatine périnucléolaire et marginale. De nombreux stades montrent une filiation entre de telles masses et de petits corps séparés, arrondis, toujours situés dans la chromatine (*fig.* 8, *flèches*). Contre les coulées bourgeonnantes, la membrane nucléaire est rompue par places : des émissions de substance vésiculaire et granuleuse dans le cytoplasme sont visibles (*fig.* 9, *flèches*), surtout en face du centrosome (*fig.* 10). Les corpuscules ainsi individualisés sont nombreux (*fig.* 9, 11, 12, 18 à 23). Leur dissémination, parfois rayonnante, est d'une grande netteté (*fig.* 12, *flèches*); il arrive qu'un fin tractus relie masse et corpuscule (*fig.* 12, *flèche pointillée*). Leur genèse est suivie à partir du nucléole : des zones à petits alvéoles serrés les uns contre les autres, à centre légèrement sombre (*fig.* 13, *flèches intranucléolaires*), se prolongent dans la chromatine par des coulées denses ayant l'allure de grappe (*flèche en haut*).

3° Les corpuscules intranucléaires évolués (*fig.* 19 et 20) sont arrondis, tous semblables, atteignant environ 155 mμ de diamètre. Ils montrent, par l'application de la technique indiquée, trois zones que nous désignerons ainsi : une *région centrale* claire, irrégulière, arrondie, vide, d'environ 55 mμ; une *couronne de granulations sombres* paraissant réunies en chapelets, d'environ 100 mμ; enfin une *couronne externe*, claire, vide, constituée par la juxtaposition d'une série de logettes donnant au corpuscule une forme quelque peu épineuse (*fig.* 13, *flèche en bas*, *fig.* 19 et 20). A noter que certains nucléoles renferment des corpuscules disséminés; dans ce cas (*fig.* 16 et 17), leur région centrale est sombre, formée de granulations coalescentes; celles-ci résistent à la fois à la DNase et à la DNase (*fig.* 17).

4° Aux stades plus poussés d'évolution, où se voient encore des enclaves, parfois vidées par la RNase (*fig.* 18, *flèches doubles*), la membrane nucléaire de la cellule H 54 B s'est effondrée par places; seule la chromatine en margination dessine alors une frontière incertaine entre noyau et cytoplasme. On observe que de nombreux corpuscules se trouvent à différents niveaux de cette zone de passage (*fig.* 19 à 23, *flèches*). D'après les divers stades, ils subissent une transformation : leur couronne externe claire s'efface, alors que leur couronne de granulations s'assombrit (*fig.* 20, *double flèche*); cette plus grande opacification aux électrons est non seulement le fait de leurs granulations externes, mais aussi de leur région centrale qui tend à disparaître. Ils constituent, dès lors, des sphérules (*fig.* 19 à 23, *flèches*), d'environ 95 à 110 mμ; il en est de plus petite taille (85 mμ), plus sombres, très nombreuses, assemblées en véritables plages (*fig.* 23).

5° La seule action prolongée du tampon à 37°C (cf. *Techniques*), chez les témoins, fait apparaître, de façon inégale et assez mauvaise, un certain nombre de corpuscules intranucléaires (*fig.* 14); il en est de même après action de la DNase (*fig.* 15); mais l'enzyme ne paraît pas agir, en cette occurrence, de façon plus spécifique que le tampon : il se produit, selon

toute vraisemblance, un effet d'extraction partielle. Par contre, la RNase dégage au mieux les formes des corpuscules : leur *région centrale* et leur *couronne externe* claire pourraient être constituées par une ribonucléoprotéine labile, alors que la *couronne de granulations* est résistante, même aux deux nucléases. Notons que, dans certains objets, les polyribosomes font preuve d'insensibilité à la RNase à forte dose et de fragilité inhabituelle à l'égard des enzymes protéolytiques ([4]).

6° Dans les cellules de la souche du cancer 22 *bis*, où les virions cytoplasmiques n'apparaissent pas, des aspects évoquent ceux qui viennent d'être décrits, concernant des nucléoles, des enclaves nucléaires à granulations, souvent en chapelets (*fig.* 24, 25, *flèches*, 27 à 29), le passage abondant de substances d'origine nucléaire dans le cytoplasme, notamment en face du centrosome (*fig.* 26). Or, ici, l'action de la RNase ne décèle, dans la chromatine, en général marginale, que des loges irrégulières, disséminées (*fig.* 30 et 31) et non les corpuscules individualisés. Ainsi, par différence, ceux-ci paraissent être en rapport avec l'édification des virions cytoplasmiques.

Discussion. — Que représentent les corpuscules organisés, d'origine nucléolaire, dont la synthèse offre une telle ampleur dans la cellule cancéreuse H 54 B ? Ils constituent des formes nucléaires antécédentes et transitoires des virions. Par leur structure, leur taille, leur évolution, leur inapparence après application des techniques usuelles, ils ne sont pas encore eux-mêmes — bien qu'ils les simulent dans une certaine mesure — les virions, originellement latents et propres au matériel étudié, dont le développement est induit seulement dans le cytoplasme. Nous proposons de désigner de tels corpuscules par l'appellation, au moins provisoire, de *prévirions*, les corpuscules intranucléaires étant des *prévirions nucléaires* et les sphérules cytoplasmiques qui en dérivent des *prévirions cytoplasmiques*.

A la couronne de granulations du prévirion nucléaire, incluse dans une petite masse ribonucléique labile, puis au prévirion cytoplasmique, pense-t-on pouvoir conférer la signification du polyribosome ? On est conduit à l'hypothèse de travail que les formations mises en évidence représentent des stades d'évolution de structures qui transmettent le message viral.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5554 et 6018.
([2]) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 393.
([3]) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7054 et 261, 1965, p. 267.
([4]) G. Manner et B. S. Gould, *Nature*, 205, 1965, p. 670.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Aspects cellulaires et humoraux de l'intolérance aux homogreffes de tissu musculaire chez le têtard d'*Alytes obstetricans; *rôle du thymus.* Note (*) de M. **Louis Du Pasquier**, présentée par M. Étienne Wolff.

La résorption à 22°C d'une homogreffe de tissu musculaire chez le têtard d'*Alytes obstetricans* âgé de 45 jours s'accompagne de modifications cellulaires locales et générales ainsi que de modifications du taux des γ et β-globulines. L'étude parallèle de ces modifications montre que des cellules lymphohistiocytaires sont les agents directs de la destruction du greffon alors que les protéines sériques n'auraient qu'un rôle indirect.

L'ablation du thymus, à l'âge de 45 jours, crée chez ces animaux un état de tolérance à la greffe, remarquable par la faiblesse des manifestations cellulaires et la persistance de modifications humorales.

L'immunité antigreffe chez les Amphibiens a été mise en évidence par Cole, Horowitz et Erdmann de 1920 à 1930. Plus récemment chez les larves, Hildemann et Haas en 1959 et Dupuy en 1964, ont montré l'existence de réactions d'immunité acquise dans le cas d'homogreffes de peau.

Après avoir mis en évidence des réactions immunitaires dans le cas d'homogreffe de tissu musculaire sous la peau de la queue, nous avons étudié leurs aspects cellulaires et humoraux, leur apparition au cour du développement et le rôle du thymus dans cette apparition.

Matériel et techniques. — Les têtards sont maintenus à 22°C, température favorable aux réactions immunitaires chez les poïkilothermes. Les greffons sont des fragments de muscle droit abdominal introduits sous la peau de la queue.

Les aspects cellulaires des réactions ont fait l'objet d'observations vitales prolongées et d'examens histologiques. Des frottis de cellules intervenant dans les réactions antigreffes ont été colorées selon la technique d'Anderson (orangé d'acridine à pH 3,8 et observation en fluorescence).

L'étude des aspects humoraux a été réalisée par électrophorèse sur papier du sérum des animaux opérés. Le tampon utilisé est le tampon Tris E. D. T. A. borate (T. E. B.) à pH 3,8, $\mu = 0{,}08$. Temps de migration : 17 h avec 6,3 V/cm et 6 mA.

1. Étude d'une réaction typique. — La comparaison entre la biologie des greffes incompatibles (homogreffes) et compatibles (autogreffes) nous a permis de distinguer deux périodes dans la réaction.

Première période : Inflammation et information. — Commune aux deux types de greffe, elle dure 3 jours. Les réactions cellulaires et humorales sont semblables dans les deux cas. Cette 1re réaction est non seulement

locale mais générale. D'une part les leucocytes, principalement des éosinophiles, entourent le greffon, d'autre part, des éléments lésés sont phagocytés par des macrophages et acheminés vers des centres lymphopoïétiques importants comme la rate et le foie. Cette inflammation s'accompagne en outre d'une augmentation des α-globulines, phénomène classique chez les Vertébrés supérieurs.

Deuxième période : Résorption. — Du 3e au 21e jour, les phénomènes diffèrent selon le type de greffe. Selon l'absence ou la présence d'antigènes, le greffon sera toléré (autogreffe) ou résorbé (homogreffe).

A. *Aspects cellulaires de la résorption.* — Le nombre des éosinophiles croît jusqu'au 4e jour dans le cas d'une homogreffe alors qu'il baisse à partir du 3e jour dans le cas d'une autogreffe.

Nombre d'éosinophiles comptés au niveau du greffon dans le cas d'une autogreffe et d'une homogreffe.

Temps écoulé (jours).	Nombre d'éosinophiles (0,03 mm³).	
	Autogreffe.	Homogreffe.
2	98	75
3	75	250
4	17	260
8	13	110
18	13	90

A partir du 5e jour, une masse cellulaire se constitue à l'emplacement du greffon. Elle augmente progressivement de volume jusqu'au 12e jour où son importance est maximale. On y trouve de nombreuses cellules lymphoïdes et histiocytaires, ces dernières se multipliant sur les lieux de l'attaque. Sont également présents des macrophages et des cellules sanguines. C'est l'ensemble de ces cellules qui effectue jusqu'au 18e jour environ la destruction du greffon, sans doute à la suite d'une réaction antigène-anticorps. En effet, les cellules lymphoïdes présentes au niveau du greffon ont un cytoplasme contenant du RNA (fluorescence rouge après coloration d'Anderson) et sont donc susceptibles de synthétiser localement des anticorps contre les constituants du greffon. Plus tard, le 25e jour environ, il ne subsiste du greffon que sa trame conjonctive pauvre en cellules vivantes donc pauvre en antigènes.

B. *Aspects humoraux de la résorption.* — Nous avons observé tout d'abord une augmentation fugace des γ-globulines durant la première semaine, puis un retour au taux normal au moment du paroxysme de la réaction cellulaire. A cette date débute alors une double augmentation des γ-globulines et d'une fraction appartenant aux β-globulines que nous avons découverte et appelée β' et qui est sans doute assimilable aux β_3 des Mammifères. Cette double augmentation se poursuit pendant un mois.

Il se produit donc une double augmentation des γ-globulines et une montée unique des β'. On pourrait penser qu'elles sont dues à une synthèse

Temps écoulé depuis la greffe (jours).	Taux de γ-globulines (*)		Taux de β′-globulines (*)	
	Autogreffe.	Homogreffe.	Autogreffe.	Homogreffe.
0	21 ± 4 %	21 ± 4 %	12 ± 4 %	12 ± 4 %
7	21 »	26 »	12 »	12 »
11	21 »	23 »	12 »	12 »
12	21 »	21 »	12 »	16 »
16	21 »	26 »	12 »	16 »
20	21 »	26 »	12 »	20 »
30	21 »	35 »	12 »	26 »
40	21 »	32 »	12 »	28 »
45	21 »	30 »	12 »	26 »

(*) Taux donnés par rapport à la quantité $\beta_1 + \beta_2$-globulines.

d'anticorps de deux types différents. Nous n'avons pas encore effectué les expériences d'immunologie destinées à nous renseigner sur leur rôle, nous ne pouvons donc utiliser que des arguments indirects pour en discuter.

Nous avons constaté que la réaction cellulaire contre le greffon était contemporaine d'une chute du taux des γ-globulines et que les augmentations de γ et β′-globulines étaient les plus fortes longtemps après la résorption du greffon. Ces observations peuvent s'expliquer par une variation de l'équilibre de la réaction antigène-anticorps; cependant l'augmentation très tardive des γ et β′-globulines peut aussi signifier que ces protéines ne sont pas des anticorps au sens strict, leur rôle serait alors indirect.

2. Apparition de l'immunité antigreffe chez le têtard. — Agé de 20 jours, le jeune têtard est incapable de résorber une homogreffe. Nous avons pu réaliser à cet âge l'homogreffe croisée durable de l'extrémité de la queue. Cette opération est impossible chez les animaux plus vieux, âgés de 45 et 60 jours; l'immunité antigreffe apparaît donc entre ces deux limites. Cette apparition est-elle progressive ? Pour aborder ce problème, nous avons eu recours à la greffe de tissu musculaire droit abdominal sous la peau de la queue. Le greffon non rejeté est ainsi en place du début à la fin de la réaction, permettant l'analyse fine de sa résorption.

Chez un têtard âgé, la réaction inflammatoire initiale à la greffe est beaucoup plus violente que chez un animal jeune. Cependant, la destruction du greffon par les cellules immunologiquement actives n'est pas plus intense. En revanche, les modifications humorales dues à la greffe sont plus fortes et plus précoces. L'augmentation des γ et β′-globulines est plus importante.

En conséquence nous dirons que l'apparition de l'immunité antigreffe est progressive. Quel sont les facteurs qui la conditionnent ?

3. Le thymus et l'immunité antigreffe. — Chez les Vertébrés supérieurs, il est démontré que le thymus est indispensable à l'établissement de la faculté de rejeter les homogreffes.

Le thymus de têtard ayant la même structure (bien que plus simple) et le même contenu cellulaire qu'un thymus de mammifère, nous lui avons supposé un rôle comparable. Cette supposition nous a amené à réaliser des homogreffes chez des têtards thymectomisés à l'âge de 45 jours, donc capables de rejeter les homogreffes.

A. *Mise en évidence d'un état de tolérance chez un têtard thymectomisé.* — Des têtards d'*Alytes obstetricans* thymectomisés, deviennent tolérants aux homogreffes : le greffon provoque un afflux cellulaire très modéré et garde son aspect typique de muscle strié.

B. *Aspects cellulaires de la tolérance après thymectomie.* — Des examens histologiques montrent que durant la première semaine, les réactions sont voisines des réactions d'un têtard normal : afflux leucocytaire modéré, présence d'éosinophiles. Quelques macrophages nettoient les débris dus à l'intervention chirurgicale.

Cet afflux n'augmente pas, même au moment correspondant chez le têtard normal au paroxysme de la réaction cellulaire.

Après le 21e jour, le greffon est toujours en place, recroquevillé mais intact. Le nombre des cellules lymphoïdes est exceptionnellement faible.

C. *Aspects humoraux de la tolérance après thymectomie.* — La thymectomie seule entraîne, après trois semaines, une baisse de la protéinémie du sérum. Mais les γ et β'-globulines sont peu affectées par cette baisse : leur taux augmente.

La greffe a été pratiquée 21 jours après la thymectomie, elle entraîne les modifications suivantes :

Le taux des γ-globulines augmente par rapport à celui des témoins thymectomisés. La réaction ressemble à la réaction normale mais est retardée.

Les β'-globulines subissent des modifications moins importantes que dans les réactions normales : leur augmentation est fugace et de faible amplitude.

La persistance de modifications humorales importantes nous semble être une preuve supplémentaire du rôle indirect des globulines β' et γ dans la réaction à la greffe.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux et Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S. 40, rue Lamartine, Talence, Gironde.*)

CANCÉROLOGIE. — *Greffes simultanées chez le Rat et la Souris de tissus embryonnaires et cancéreux.* Note (*) de Mlle **Josselyne Salaün**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous avons réuni sur le même hôte du matériel embryonnaire : tissus dissociés d'embryons, et une tumeur maligne (T 8 chez le Rat, sarcome S 180, chez la Souris). Dans le cas où le matériel embryonnaire forme un embryome massif au moment de la greffe du cancer, il y a coexistence des deux tumeurs : embryome et cancer. Dans le cas où l'embryome est jeune et n'a pas atteint un volume important, au moment de la greffe du cancer, il y a inhibition de l'embryome. Par contre, le cancer prolifère normalement. Dans le cas où un très petit fragment de cancer est ajouté à la pulpe d'embryons, et injecté avec elle, il se forme rapidement une énorme tumeur cancéreuse.

Dans un travail ancien, V. Baroni et O. Comsia (1932) [1], avaient montré que la greffe d'organes hétérologues à des rats porteurs de cancer inhibait la croissance du cancer. Depuis, de nombreux auteurs [N. Kaliss (1952) [2]; N. Kaliss et G. D. Snell (1951) [3]; N. Kaliss, P. R. F. Borges et E. D. Day (1954) [4]; G. D. Snell (1952) [5]; A. Szent-Györgyi, A. Hegyeli et J. A. Mc Laughlin (1963) [6]; Ju. M. Vasilev (1962) [7]] ont étudié l'effet d'injections ou de greffes de tissus adultes, à des animaux cancéreux, et observé, soit une régression, soit au contraire une stimulation du cancer.

Nous nous sommes demandée ce qui se passait lorsque le cancer se trouvait associé, sur un même hôte, non plus à des organes adultes, mais à des tissus embryonnaires. En effet, nous savons [J. Salaün (1964) [8]] que le matériel embryonnaire, injecté à un hôte adulte est accepté par cet hôte et évolue en une masse souvent importante appelée embryome et formée de structures de plusieurs sortes. C'est à cet embryome que nous avons associé un cancer : tumeur T 8 de Guérin chez le Rat, sarcome S 180 chez la Souris.

1. Dans une première série, réalisée chez le Rat, le cancer T 8 est greffé sur un rat porteur d'un embryome formé depuis plusieurs mois : 2 à 11, selon les cas. Cet embryome forme un amas compact occupant tout, ou une grande partie du flanc; le cancer est greffé sur le même flanc ou sur le flanc opposé. Dans les 12 associations ainsi réalisées, il y a coexistence des deux tumeurs; le cancer ne subit aucune influence, il évolue dans les mêmes limites de temps que le cancer témoin. La tumeur bénigne ne montre également aucune modification.

2. Dans une deuxième série, le cancer est associé à un jeune embryome de 1 à 18 jours, de la taille d'une petite noisette, n'ayant pas atteint son volume définitif. Dans les 11 cas étudiés, le cancer prolifère et forme des métastases, comme le cancer témoin. Par contre, l'embryome n'évolue pas.

Dans huit cas, il ne reste qu'un petit amas peu visible sur le rat vivant, mais décelable après autopsie. Dans trois cas, l'embryome disparaît complètement. Cette inhibition de la tumeur bénigne s'observe dans les cas où le cancer est greffé sur le même flanc que l'embryome (cinq cas) et aussi dans les cas où le cancer est greffé sur le flanc opposé (six cas).

3. Dans une troisième série d'expériences faites chez la Souris et chez le Rat, un fragment de cancer, représentant de 0,20 à 0,25 cm³, découpé en morceaux, est ajouté à 5 cm³ de pulpe d'embryons. Le mélange est injecté dans le tissu sous-cutané des animaux hôtes, à raison de 0,8 à 1 cm³ par animal. Chaque hôte ne reçoit donc que peu d'éléments cancéreux, relativement à la quantité de pulpe d'embryons.

Dans les 15 cas étudiés chez la Souris, il se forme en 10 à 12 jours à l'endroit de l'injection, une énorme tumeur dans laquelle on n'observe, dans 13 cas, que des cellules cancéreuses. Cependant, dans deux cas, on note la présence de tissus normaux tels que glandes sébacées, follicules pileux, cartilage, fibroblastes à côté de nombreuses cellules cancéreuses. Dans ce type d'association, la croissance du cancer est accélérée par rapport à celle des cancers témoins. Le cancer prolifère aux dépens du matériel embryonnaire au sein duquel il se trouve.

Chez le Rat, le même type d'expérience a été réalisé.

Dans les 14 associations étudiées, on note également une prolifération très rapide du cancer, l'apparition de métastases et la mort précoce des hôtes.

Tous les cancers résultant des associations évoluent beaucoup plus rapidement que les cancers témoins : leurs hôtes meurent 12 à 15 jours avant les rats porteurs des cancers témoins, ils sont en général plus sains, tout en étant plus massifs et plus étendus. Le matériel embryonnaire est très rapidement utilisé par les cellules cancéreuses et ne peut former d'embryome.

Cette action nutritive du matériel embryonnaire associé *in vivo* aux cellules cancéreuses, rappelle les résultats de culture *in vitro* de cancer en association avec un organe embryonnaire obtenus par Ét. Wolff et N. Schneider (1957) [9] et Ét. Wolff et Ém. Wolff (1958) [10]; le cancer seul ne se cultive pas *in vitro*; associé à des organes embryonnaires, il prolifère indéfiniment. Dans nos expériences d'association *in vivo*, les cellules cancéreuses utilisent les éléments embryonnaires, leur prolifération est plus rapide que celle des cellules cancéreuses témoins greffées simplement sur un hôte adulte.

Conclusion. — Dans les différents types d'association, nous n'avons jamais observé de régression du cancer, mais nous observons la régression des tumeurs bénignes que sont les embryomes. Lorsque le cancer est associé à un embryome volumineux, les deux tumeurs coexistent. Si l'embryome est jeune et peu développé, il subit une nette inhibition.

Lorsque le cancer est introduit au sein du broyat d'embryons, il évolue très rapidement aux dépens des éléments embryonnaires.

Dans la mesure où une compétition s'établit entre les deux types de matériel en présence, c'est toujours le cancer qui l'emporte.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) V. Baroni et O. Comsia, *C. R. Soc. Biol.*, 3, 1932, p. 1106.
(2) N. Kaliss, *Can. Res.*, 12, 1952, p. 379.
(3) N. Kaliss et G. D. Snell, *Can. Res.*, 11, 1951, p. 122.
(4) N. Kaliss, P. R. F. Borges et E. D. Day, *Can. Res.*, 14, 1954, p. 210.
(5) G. D. Snell, *J. Nat. Can. Inst.*, 13, 1952, p. 719.
(6) A. Szent-Gyorgyi, A. Hegyeli et J. A. Mc Laughlin, *Science*, 140, 1963, p. 1391.
(7) Ju. M. Vasilev, *Vopr. Onkol. S. S. S. R.*, 8, 1962, p. 61.
(8) J. Salaün, *Arch. An. Micr. Morph. Exp.*, 53, 1964, p. 387.
(9) Ét. Wolff et N. Schneider, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 46, 1957, p. 173.
(10) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du Centre National de la Recherche Scientifique.)